

**Spektroskopische Untersuchungen
von Energieübertragungsprozessen
in Mikrowellenentladungen
von Helium und Edelgas - Wasserstoff - Gemischen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Bodo Wittig
aus Lemgo

Bochum 1987



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546604_0005

Spektroskopische Untersuchungen
von Energieübertragungsprozessen in Mikrowellenentladungen
von Helium und Edelgas-Wasserstoff-Gemischen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Bodo Wittig
aus Lemgo

Bochum 1987

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. W. Roth
1. Gutachter : Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch
2. Gutachter : Prof. Dr. F. Stuhl
3. Prüfer : Prof. Dr. V. Staemmler
Tag der Disputation : 13. März 1987

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Gasphasen-Reaktionskinetik des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I.

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Zetzsch für die vielseitigen Anregungen und Diskussionen während der Durchführung der Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. F. Stuhl für sein stetes Interesse und die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten im Labor.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Dipl.-Chem. Franz Rohrer für die Entwicklung und den Bau des Photonen-zählerinterfaces sowie für manche anregende Diskussion danken.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I, besonders den Herren H.W. Zwingmann, V. Horstmeier und T. Wasmuth, für ihre tatkräftige Unterstützung.

Einen wichtigen Anteil am Gelingen dieser Arbeit tragen die Mitarbeiter der Zentralwerkstätten mit ihrer Hilfe bei technischen Problemen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Sonderforschungsbe-
reich (SFB 42) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

A	Einleitung	1
B	Versuchsanordnung und Meßdatenverarbeitung	3
B.1	Photolysesystem	4
B.2	Gase und Gasdosierung	6
B.3	Das optisches Nachweissystem	7
B.4	Elektronische Signalverarbeitung	14
B.5	Spektren- und Meßdatenverarbeitung	16
B.5.1	Spektrenaufnahme	17
B.5.2	Spektrenverarbeitung	20
B.5.3	Spektrenzuordnung, Spektraldatenbank	26
B.5.4	Unterstützende Software	28
C	Spektren der Helium-Mikrowellenentladung	29
C.1	Spektren von atomarem Helium	30
C.2	Spektren von molekularem Helium	33
C.2.1	Beschreibung der He_2 -Spektren	36
C.2.2	Intensitätsauswertung	42
	Bestimmung der Linienstärken für die f-Zustände	46
C.3	Bildungsmechanismen für molekulares Helium	51
D	Mikrowellenentladungen mit Wasserstoffgemischen	54
D.1	Experimentelle Bedingungen	56
D.2	Beschreibung der Spektren	58
D.3	Druckabhängigkeit der H_2 -Spektren	65
D.4	Intensitätsverteilung der Lyman-Banden	67
D.4.1	Auswerteverfahren und beobachtete Übergänge	67
D.4.2	Relative Bevölkerung der H_2 -Vibrationsniveaus ($B^1\Sigma_u^+$)	70
D.4.3	Relative Bevölkerung der D_2 -Vibrationsniveaus ($B^1\Sigma_u^+$)	77
D.5	Wasserstoffanregung durch Argon	82
D.5.1	Relative Bevölkerung der Vibrationsniveaus ($B^1\Sigma_u^+$)	87
D.5.2	Temperaturabhängigkeit der stoßkontrollierten Anregungsprozesse	90
D.5.2.1	Stoßmodell für die Wasserstoff-Anregung durch Argon	91
D.5.2.2	Temperaturabhängigkeit des H_2 /Argon-Systems	94
D.5.2.3	Temperaturabhängigkeit des D_2 /Argon-Systems	98

E	Zusammenfassung	102
F	Literatur	104
	Anhang	112
A.1	Liste der Helium-Atomemissionen	112
A.2	Ausgewertete Molekülemissionen (Wasserstoff)	115
A.3	Ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Helium, Neon und direkte Anregung	117
A.4	Ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Ar bei Einleitung durch die Entladung	118
A.5	Ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Ar bei getrennter Einleitung	119

A Einleitung

Die Wechselwirkung elektronisch angeregter Atome oder Moleküle mit anderen Teilchen im Grundzustand besitzt für weite Gebiete der Forschung und Technik entscheidende Bedeutung. Ein Teilgebiet dieser Wechselwirkungen stellen Energieübertragungsprozesse durch Stöße dar. So wird beispielsweise in einem der ersten Gaslaser, dem Helium-Neon-Laser, ein Gemisch aus Helium und Neon unter vermindertem Druck durch eine elektrische Entladung angeregt. Dabei übertragen metastabile Heliumatome (2^1S und 2^3S) ihre Energie auf Neon, wobei eine Reihe von angeregten Zuständen entstehen.

Mit Hilfe von Mikrowellenentladungen lassen sich zur spektroskopischen Untersuchung der vorliegenden Reaktionen auf relativ einfache Weise angeregte Teilchen erzeugen. In Entladungen von Helium findet man (für den Chemiker recht ungewohnte) Spezies wie He_2 -Moleküle. Sie sind in elektronisch angeregten Zuständen stabil und können spektroskopisch untersucht werden. Jedoch sind Spektren von zweiatomigen Heliummolekülen schon recht lange bekannt. Seit ihrer ersten Entdeckung durch Curtis und Goldstein (1913) wurden mehr als 60 elektronische Zustände beobachtet und analysiert (Lichten et al., 1974). Der Grundzustand in der Konfiguration $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ ist instabil; dagegen existieren eine ganze Reihe stabiler Zustände in Elektronenkonfigurationen, die aus der Anregung eines der beiden $1\sigma_u$ -Elektronen in ein Rydberg-MO resultieren. Von daher ist es auch üblich, die angeregten (Rydberg)-Zustände des He_2 -Moleküls durch Angabe des United-Atom-Orbital (UAO) Symbols zu charakterisieren.

Eine komplette und äußerst umfangreiche Neuuntersuchung des gesamten beobachtbaren He_2 -Spektrums erstreckte sich über einen Zeitraum von ca. 15 Jahren (Ginter et al., 1965 bis 1980). Diese Arbeiten, die mit weit größerer Präzision (Linienpositionen auf ± 0.0001 nm) und besserer Nachweisempfindlichkeit als bisher durchgeführt wurden, erlaubten zum ersten Mal eine Bestimmung von Schwingungskonstanten angeregter He_2 -Zustände. Eine Intensitätsauswertung dieser als Photoplattenaufnahmen durchgeführten Messungen wurde bislang nicht vorgenommen. Besonders interessant aus theoretischer Sicht sind hierbei die Emissionen der drei f-Zustände (verbunden mit den $3d\sigma$, $3d\pi$ und $3d\delta$ UAO's), da diese die niedrigstliegenden He_2 -Zustände mit starker Bahn-Entkopplung darstellen, was durch den Übergang vom Hund'schen Fall b zum Hund'schen Kopplungsfall d beschrieben wird.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluß reaktiver Teilchen aus der Entladung auf Stoßpartner, die entweder zusammen mit dem Gas der Entladung oder durch einen getrennten Einlaß in die Zelle eingeleitet werden. Als Stoßpartner wurden die Gase Wasserstoff und Deuterium gewählt. Als einfachstes zweiatomiges Gas bietet Wasserstoff ein Spektrum, das sich vom VUV-Spektralgebiet bis weit ins sichtbare hin erstreckt (Huber und Herzberg, 1977) und dessen Rotationsstruktur aufgrund der relativ großen Rotationskonstanten (im Grundzustand: 59 cm^{-1} für Wasserstoff, 29 cm^{-1} für Deuterium) in der Regel gut aufgelöst ist. Die Spektren sind gerade in Mikrowellenentladungen leicht zu erzeugen und in hoher Intensität zu beobachten.

In verschiedenen Edelgas-Wasserstoff-Gemischen wurden die Produkte der Energieübertragung spektroskopisch untersucht und analysiert. Zur Beobachtung wurde der $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand gewählt, da dieser neben dem $C^1\Pi_u$ -Zustand gleichsam ein Auffangbecken für alle strahlenden Übergänge höherer elektronisch angeregter Zustände des Wasserstoffs darstellt.

Zur Verarbeitung der großen Datenmengen der sehr linienreichen Wasserstoffspektren bot sich die Hilfe eines Datenerfassungssystems auf Mikrocomputerbasis an. Schon seit einigen Jahren befinden sich solche Systeme im Laboreinsatz (Gwinn et al., 1968; Willmott und Mackenzie, 1978; Arndt und Huber, 1980; Schäfer und Winnewisser, 1983). Unter Verwendung schneller Photomultiplier mit genügender Signalverstärkung kann man deren Stromimpulse in TTL-Impulse wandeln und dann digital weiterverarbeiten. Vor drei Jahren wurde erstmals eine Anwendung eines Mikrocomputers mit Photonen-zähltechnik zur Erfassung von optischen Spektren vorgestellt (Erickson und Monnan, 1983). Der Anwendung in der hochauflösenden Spektroskopie stand bisher eine große Datenmenge bei gleichzeitiger hoher Datenflußrate entgegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein universell einsetzbares Interface entwickelt, das in Verbindung mit einer speziellen Software die gleichzeitige Aufnahme und Speicherung von Spektren auf einem Mikrocomputer gestattet (Wittig et al., 1984). Zur rechnergesteuerten Datenverarbeitung und -analyse dienen eine Reihe von Zusatzprogrammen, die ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt werden.

B Versuchsanordnung und Meßdatenverarbeitung

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau der Versuchsanordnung einschließlich des elektronischen Meßsystems, mit der angeregte Edelgas- und Wasserstoffteilchen in der Gasphase erzeugt wurden. Die Meßmethode besteht im wesentlichen darin, daß

- in einer Mikrowellenentladung reaktive Edelgasspezies erzeugt werden, deren Emissionen
- einerseits direkt mit einem Monochromator beobachtet werden können und
- andererseits zur Bildung angeregter Wasserstoffmoleküle führen, die anhand der Emission $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ nachgewiesen werden.

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. B-1 gezeigt. Er besteht aus einem doppelwandigen Strömungssystem, in dem zum einen die Mikrowellenentladung direkt beobachtet werden kann und in der zum anderen Wasserstoff durch Einwirkung der Mikrowellenentladung angeregt und photolysiert werden kann. Die Fluoreszenz der angeregten Wasserstoffmoleküle wird mit einem Monochromator beobachtet und durch ein elektronisches Nachweis- und Auswertesystem weiterverarbeitet.

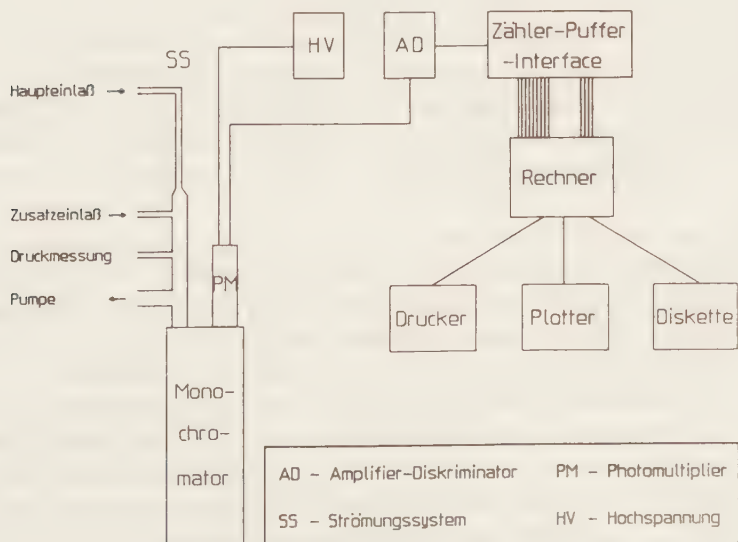


Abb. B-1: Schema des Versuchsaufbaus

B.1 Photolysesystem

Das Photolysesystem setzt sich zusammen aus dem Strömungssystem und der Mikrowellenentladung. Es wurden zwei Typen von Meßzellen verwendet (Abb. B-2).

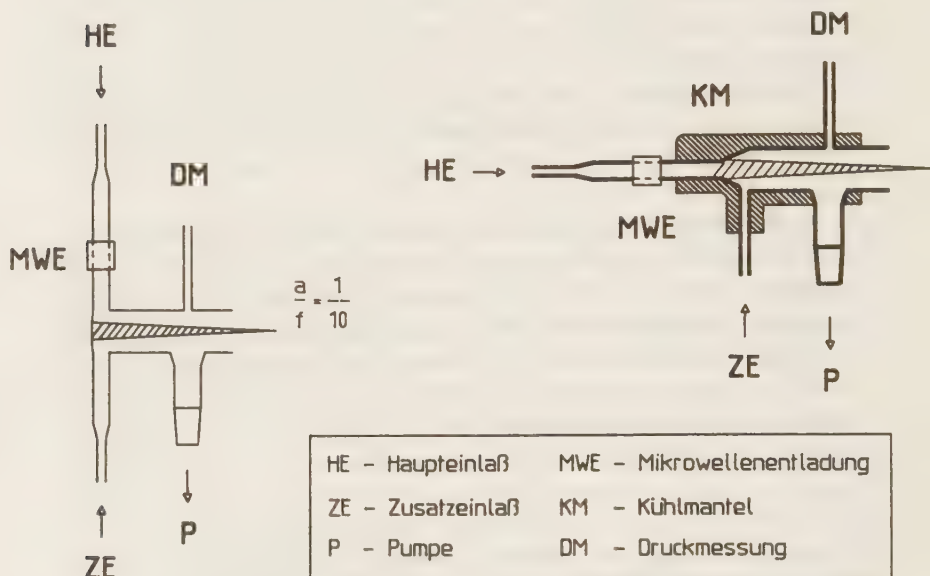


Abb. B-2: Vereinfachte Skizze der verwendeten Strömungssysteme im Querschnitt. Die Zellen sind direkt am Monochromator angeflanscht, das Beobachtungsvolumen ist schraffiert angedeutet.

Die direkte Anordnung ermöglicht die gleichzeitige Beobachtung von Mikrowellenentladung und Reaktionszone (Edelgas/Wasserstoff), während die indirekte Anordnung eventuell störende Emissionen der Mikrowellenentladung im Beobachtungsraum vermeidet. Gemeinsam ist beiden Anordnungen ein zentrales Beobachtungrohr aus Pyrex-Glas mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 10 cm. Durch ein Rohr mit einem Außendurchmesser von 12 mm wurden die Edelgase eingeleitet; es diente gleichzeitig als Ansatz des Mikrowellenresonators. Über zwei weitere Zuführungen von je 6 mm Außendurchmesser wurden Photolysegase und das Druckmeßgerät angeschlossen. Als Verbindungen zu den Edelstahlrohrleitungen und -wellenschläuchen dienten Edelstahlrohrverschraubungen, die mit einer O-Ringdichtung modifiziert wurden (Swagelok, Fa. Hoke). Die Verbindung zur

Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, D4A) erfolgte über einen Schliff mit angeflanschem Edelstahlwellschlauch.

Der Druck in der Zelle wurde mit einem kapazitiven Druckmeßgerät (MKS Baratron, 222 BHS-D-D-10 Torr) gemessen, das für Drucke zwischen 0.13 und 13000 Pa (10^{-3} - 10 Torr) ausgelegt war. Die Genauigkeit dieses Gerätes wird von der Herstellerfirma mit ± 0.15 % angegeben.

Das dem Monochromator zugewandte Ende des Beobachtungsrohres war offen und eben geschliffen. Dadurch konnte die gesamte Zelle direkt an den Monochromator angeflanscht und mit einem Viton-O-Ring gedichtet werden. Der Gegenflansch am Monochromator trägt in der Mitte ein rundes Fenster. Folgende Fenstermaterialien fanden hier Anwendung:

LiF	25mm x 1mm	Korth Monooptik
MgF ₂	25mm x 2mm	Korth Monooptik
Suprasil	25mm x 1mm	Heraeus Quarzschmelze

Das Fenster ist mit einem Flansch und zwei Viton-O-Ringen so befestigt, daß es getrennt von der Zelle montiert und der Monochromator für sich evakuiert werden kann. Außerdem konnte so die Zelle ohne Belüftung des Monochromators gewechselt werden.

Die direkte Meßzelle war zusätzlich noch mit einem Glasmantel umhüllt, der eine Temperierung des Systems gestattete. Dazu diente ein mit Methanol gefüllter Kryostat (TK 80 D, Fa. Lauda), der für eine konstante Temperatur (± 0.1 °C) im Bereich zwischen -70°C und +40°C sorgte. Um die Temperatur im Kühlbad möglichst konstant zu halten, war das ganze Strömungssystem mit mehreren Schichten Aluminiumfolie und Schaumstoff umwickelt.

Der Mikrowellenresonator befand sich etwa 20 mm oberhalb der Einmündung des 12 mm starken Rohres in den Beobachtungsraum. Bei dem verwendeten Resonator handelte es sich im wesentlichen um einen Typ des $\lambda/4$ -Resonators, wie er von Fehsenfeld et al. (1965) beschrieben wird. Die Mikrowellen erzeugen im Hohlraum des Resonators ein elektromagnetisches Feld mit einer Frequenz von 2450 MHz. Als Generator diente ein umgebautes medizinisches Bestrahlungsgerät (Bosch Radarmed 12 T 201/9), wobei der Umbau in einer Gleichrichtung und Siebung der Versorgungsspannung bestand, um Leistungsschwankungen so gering wie möglich zu halten.

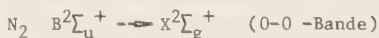
B.2 Gase und Gasdosierung

In dieser Arbeit wurden folgende Gase verwendet:

Messer-Griesheim: He (99.996 und 99.9999 %), Ne (99.99 %), Ar (99.998%),
 H_2 (99.999 %) und CO (99.997 %)
 Roth : D_2 (99 %)

Spektren, die mit diesen Gasen gemessen wurden, zeigten schwache Emissionen (Linien und Bandensysteme) von O-, N- und C-Atomen sowie von N_2^+ , die u.a. auf geringe Undichtigkeiten der Anschlüsse zurückzuführen sind. Durch Einfluß der Mikrowellenentladung können Emissionen dieser Teilchen entstehen.

Der Restgasdruck im System lag bei 0.15-0.3 Pa (1-2 mTorr), die Leckrate ohne Absperrventil zwischen Pumpe und Zelle wurde mit ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar $l\ s^{-1}$ bestimmt. Für Messungen, bei denen die Konzentrationen der untersuchten Gase im Bereich dieses Restdrucks lagen, war es wichtig zu wissen, woraus dieser bestand. Dazu wurde eine Kontrollmessung mit Helium (200 Pa) und definierten Mengen Luft durchgeführt, wobei für jeden neuen Luftpartialdruck die Intensität der Emission



bestimmt wurde. Das Resultat wird in Abb. B-3 gezeigt. Der geringe Restdruck in der Zelle liegt in dieser Abbildung im Bereich der ersten beiden Meßpunkte; diese sind zudem mit einem Fehler in der Druckmessung von ca. 0.15 Pa behaftet. Die vorhandene Restintensität der N_2^+ -Emission bei diesem Druck weicht nicht von dem gemessenen Kurvenverlauf ab. Daher kann man annehmen, daß die Gasreste im System hauptsächlich aus Luft bestehen.

Das Gasmischsystem bestand aus 2 Massflow-Controllern (Tylan, FC-260-4S) für Ar und H_2 oder PH_3 , die durch Edelstahlrohrleitungen und -kipphebelventile untereinander und mit der Zelle verbunden waren. Diese Anordnung gestattete es, die Zusatzgase ohne Unterbrechung des Versuchsablaufes wahlweise entweder durch den getrennten Zusatzeinlaß oder durch die Mikrowellenentladung in das Photolysesystem einzuleiten. Durch die Massflow-Controller wurde im Rahmen der spezifizierten Toleranz von $\pm 1\%$ vom Vollausschlag immer für einen konstanten Massenfluß gesorgt.

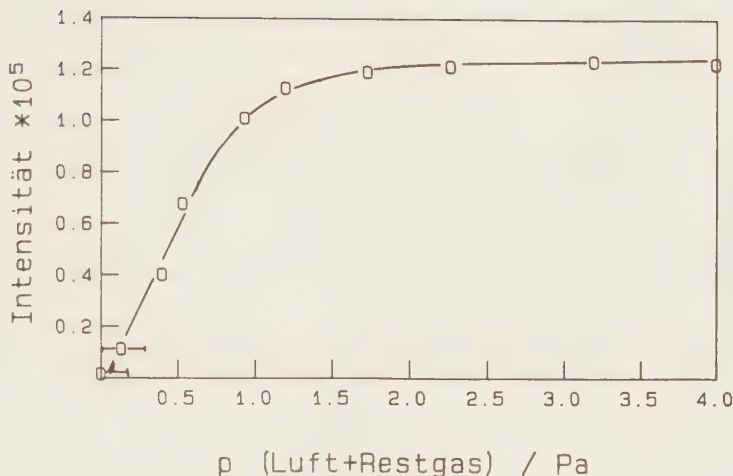


Abb. B-3: Intensität der O-O-Bande vom N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) in Abhängigkeit vom Luftpartialdruck (= Restdruck im System + Zusatzluftdruck)

B.3 Das optische Nachweissystem

Das optische Nachweissystem besteht aus einem Monochromator und zwei Photomultipliern, die den Spektralbereich von 100 bis 800 nm abdecken. Bei dem Monochromator handelt es sich um ein evakuierbares Gerät in Czerny-Turner-Anordnung (Minuteman 320 MV) mit einer Brennweite von 2 m; das Öffnungsverhältnis a/f wird mit 1/10 angegeben. Das Endvakuum des Monochromators von 10 mPa wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus, Turbovac 200 LF) mit vorgeschalteter einstufiger Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus D2A) erreicht. Der Vordruck wurde mit einem Hastings Vakuummeter (EVH-3 mit Meßröhre DV-23) bestimmt, der Druck im Innern des Monochromators mit einem Penning-Manometer (Leybold-Heraeus, PR 31). Das in dieser Arbeit benutzte holographische Gitter (American Holographic) besitzt eine Strichzahl von 2400 mm^{-1} . Die beste Auflösung, die mit diesem Monochromator erzielt werden konnte, betrug 0.0033 nm in der 1. Ordnung. Abb. B-4 gibt das durchschnittliche Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Spaltbreite wieder. Die Steigung der Geraden in dieser Auftragung gibt die lineare Dispersion des Monochromators wieder. Der gemessene Wert von 0.20 nm mm^{-1} stimmt gut mit dem aufgrund der Strichzahl und der Brennweite des Monochromators zu erwartenden Wert von 0.21 nm mm^{-1} überein.

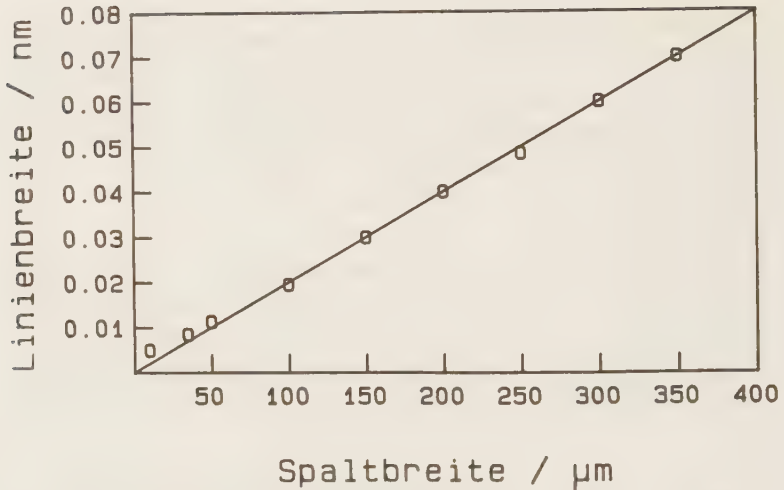


Abb. B-4: Auflösungsvermögen des Monochromators, das mit einer Hg-Niederdrucklampe bestimmt worden ist (Hg-Linie 313.1 nm).

Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung wurde anhand von Emissionen von elektronisch angeregtem H_2 bestimmt ($\text{H}_2 \text{ B}^1\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$). Das Spektrum erstreckt sich von 110-165 nm (s. dazu auch Kap. D). Da die Lage der einzelnen Rotationslinien aus der Literatur (Herzberg et al., 1959) sehr gut bekannt ist, konnten die Wellenlängenabweichungen der gemessenen Linien von den Literaturwerten in Abhängigkeit von der Sollwellenlänge über den o.a. Wellenlängenbereich bestimmt werden. Das Resultat dieser Messung wird in Abb. B-5 gezeigt. Die Wellenlängenskala des Spektrums wurde dabei auf die Linie R0 der (7-7) -Bande des o.a. Überganges geeicht. Die Steigung der Geraden in Abbildung B-5 ist nahe Null ($3 \cdot 10^{-5}$). Das bedeutet, daß die Sollvortriebsgeschwindigkeit des Monochromators im Mittel gut eingehalten wird. Die Abweichungen in Abb. B-5 liegen zwischen -0.012 und +0.015 nm, der Fehler der rechnergesteuerten Positionsbestimmung (siehe auch Kap. B.5) beträgt 0.001665 nm. Die maximale Abweichung von 0.015 nm (9 Meßpunkte) gibt die Genauigkeit der Bestimmung der Linienposition an. Sie liegt damit knapp unterhalb der spektralen Auflösung dieser Messung (0.0195 nm bei einer Spaltbreite von 100 μm). Es liegt daher nahe, die Schwankungen der Wellenlängenskala auf die Ungenauigkeit der Mechanik des drehbaren Gitterantriebes sowie Schwankungen der Labor-temperatur, die sich auf die Länge des Gitterarmes auswirken können, zurückzuführen.

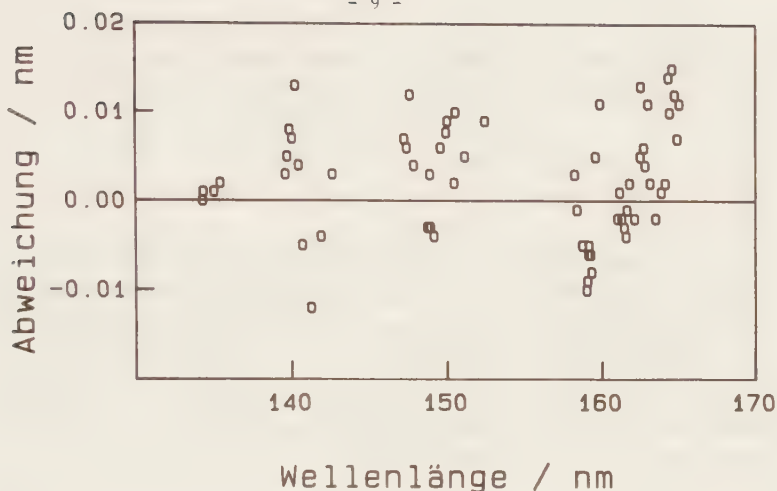


Abb. B-5: Abweichungen $\Delta\lambda$ der gemessenen Wellenlänge von der wirklichen Wellenlänge λ .

Je nach Wellenlängenbereich wurde ein entsprechender Photomultiplier verwendet:

- 110 - 500 nm EMR 541N-09-13
- 400 - 800 nm RCA C31034A-02

Das EMR-Gerät zeigt nach Herstellerangaben zwischen 120 und 360 nm eine gleichbleibende Quantenausbeute von etwa 20 %, die allmählich auf 1 % bei 600 nm abfällt. Bei dem RCA-Photomultiplier handelt es sich um einen besonders rauscharmen Typ, der in einem Kühlgehäuse bei einer Temperatur von -30 bis -40 °C betrieben wurde. Seine Quantenausbeute fällt annähernd linear von 20 % bei 400 nm auf 12 % bei 720 nm ab. Die Betriebsspannungen von -2500 V (EMR) und -1100 V (RCA) wurden von einem Hochspannungsgerät der Fa. Heinzinger (HNLC 6000-1 neg.) geliefert.

Um die Intensitäten der Spektren über den weiten Wellenlängenbereich vergleichbar zu machen, wurde die relative spektrale Empfindlichkeit der folgenden optischen Anordnungen bestimmt:

- Anordnung A: Monochromator 320 MV mit holographischem Gitter und PM EMR 541N-09-13 am vorderen Austrittsspalt
- Anordnung B: Monochromator 320 MV mit holographischem Gitter und PM RCA C31034A-02 am seitlichen Austrittsspalt

Die spektrale Empfindlichkeit $g(\lambda)$ ist dabei wie folgt definiert:

$$g(\lambda) = \frac{I(\lambda)_{\text{ist}}}{I(\lambda)_{\text{Soll}}} \quad (\text{B-1})$$

Sie enthält sämtliche geometrischen und gerätetechnischen Einflüsse der Anordnung und wird bestimmt aus dem Vergleich der gemessenen Intensität einer genau definierten Strahlungsquelle mit ihrer Sollintensität (die z.B. dem Datenblatt entnommen werden kann). Für den Wellenlängenbereich von 110 bis 730 nm gibt es keine Strahlungsquelle von durchgehender Intensität; daher mußten je nach Wellenlängenbereich verschiedene Verfahren und Lichtquellen verwendet werden:

- 250-730 nm: geeichte W-Lampe (Optronics Laboratories, Model M-303)
- 200-400 nm: geeichte D₂-Lampe (Optronic Laboratories, Model S/N 379)

Da Primärstandards fehlen, ist die Intensitätseichung optischer Geräte unterhalb von 200 nm weitaus schwieriger. Eine mögliche Methode in diesem Wellenlängenbereich ist die sog. "branching-ratio"-Technik, bei der mindestens 2 Emissionslinien mit bekannter relativer Übergangswahrscheinlichkeit, die vom gleichen Niveau stammen, benutzt werden (McConkey, 1968; Mumma, 1972). Eine der Linien muß dabei in einem Wellenlängenbereich liegen, in dem ein absoluter Vergleich mit einer Standardlampe möglich ist. Die Qualität dieses Verfahrens hängt stark von der Genauigkeit der theoretisch berechneten relativen Übergangswahrscheinlichkeiten ab.

Die Intensität (Photonen/s) einer Schwingungsbande ist gegeben durch (Aarts et al., 1968):

$$I_{v'-v''} = C N_{v'} E_{v'-v''}^3 |R_e|^2 q_{v'-v''} \quad (\text{B-2})$$

wobei C eine Konstante ist, $N_{v'}$ die Bevölkerung des oberen Schwingungsniveaus und $E_{v'-v''}$ die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsniveaus v' und v'' . $|R_e|^2$ ist das elektronische Übergangsmoment und $q_{v'-v''}$ der Franck-Condon-Faktor für die Schwingungsübergangswahrscheinlichkeit.

Für die Beobachtung einer Schwingungsprogression der Emission aus einem gemeinsamen oberen Niveau aus und unter der Voraussetzung, daß $|R_e|^2$ nicht von v abhängt, vereinfacht sich (B-2) zu:

$$I_{v-v''} = K q_{v-v''} \lambda^{-3} \quad (B-3)$$

mit $K = C N_v \cdot 100 \text{ hc } |R_e|^2$. Durch Bezugnahme auf eine Linie kann man für den Bereich einer Schwingungsprogression eine relative Intensitätseichung der optischen Meßanordnung erhalten:

$$\frac{g(\lambda)}{g(\lambda)_{\text{Bezug}}} = \frac{I(\lambda)}{I(\lambda)_{\text{Bezug}}} \frac{\lambda^3}{\lambda_{\text{Bezug}}^3} \frac{q_{v-v''}}{q_{v-v''}(\text{Bezug})} \quad (B-4)$$

Im VUV bieten sich Bandensysteme einer Reihe von Molekülen an, die immer einen Bereich von etwa 50 nm abdecken (Aarts et al., 1969; Mumma et al., 1971; Becker et al., 1971):

N ₂ :	$a^1\pi_g \rightarrow x^1\Sigma_g^+$	Lyman-Birge-Hopfield	127 - 180 nm
H ₂ :	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow x^1\Sigma_g^+$	Lyman-Banden	106 - 170 nm
CO:	$A^1\Pi \rightarrow x^1\Sigma^+$	4. pos. System	142 - 238 nm

Anwendung in dieser Arbeit fand einmal die $v'=3$ -Progression der H₂-Lyman-Banden (s. dazu auch Kap. D dieser Arbeit); die Übergangswahrscheinlichkeiten wurden der Literatur entnommen (Allison et al., 1970). Eichpunkte im Wellenlängenbereich 155 - 210 nm lieferten Banden der $v'=2$ Schwingungsprogression des o.a. CO-Systems, die Übergangswahrscheinlichkeiten stammen aus dem Bericht von Krupenie (1966). Eine Übersicht über die verwendeten Schwingungsbanden wird in Tabelle B-1 gegeben.

Nachfolgend sind alle Wellenlängenbereiche mit ihren spezifischen Verfahren aufgeführt, für die im Rahmen dieser Arbeit eine Intensitätseichung vorgenommen wurde:

127 - 168 nm:	H ₂ -Lyman-Banden	PM EMR 541N-09-13
157 - 210 nm:	CO 4. pos System	"
200 - 400 nm:	D ₂ -Lampe	"
400 - 730 nm:	W-Lampe	"
400 - 730 nm:	W-Lampe	PM RCA C31034A-02

Tab. B-1: Übersicht über die zur Intensitätskalibrierung verwendeten Schwingungsbanden

H ₂	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	CO	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$
Bande	Wellenlänge/nm	Bande	Wellenlänge/nm
3-4	127.30	2-2	157.67
3-5	132.75	2-5	174.72
3-6	138.25	2-6	181.08
3-7	143.74	2-7	187.83
3-9	154.39	2-8	195.01
3-10	159.33	2-9	202.58
3-11	163.80	2-10	210.72
3-12	167.61		

Um eine geschlossene relative Intensitätseichung über den gesamten Wellenlängenbereich zu erhalten, wurden die Eichwerte dieser Teilbereiche durch Multiplikation mit einem Anpassungsfaktor so umgerechnet, daß die Eichpunkte in den Überlappungsgebieten in Deckung gebracht werden konnten. Das Maximum an Übereinstimmung wurde durch ein Least-Squares-Verfahren bestimmt. Der Anschluß der Eichung mit dem RCA-Photomultiplier konnte dadurch erreicht werden, daß im Bereich zwischen 400 und 500 nm die Quantenausbeute des jeweiligen Multipliers aus den Eichwerten herausgerechnet und die verbliebenen Monochromatorkurven ebenfalls durch eine Least-Squares-Methode zur Deckung gebracht wurden. Die Gesamteichung konnte dann mit einer erneuten Einbeziehung der Quantenausbeuten ermittelt werden. Abbildung B-6 gibt die Eichkurve der optischen Anordnung für alle Monochromator-Photomultiplier-Kombinationen (s.o.) wieder. Die spektrale Empfindlichkeit wird dabei in relativen Einheiten angegeben, die auf den höchsten Punkt der Kurve bei 159 nm normiert worden ist. Die durchgezogene Kurve gibt den Verlauf für die Anordnung A (Photomultiplier EMR am vorderen Austrittsspalt) wieder; die gestrichelt gezeichnete Kurve stellt den Verlauf der Eichkurve für die Anordnung B (Photomultiplier RCA am seitlichen Austrittsspalt) dar. Im UV-Bereich der Auftragung fallen zwei recht starke Senken der spektralen Empfindlichkeit bei 200 nm und bei 360 nm auf. Da die Quantenausbeute des EMR-Photomultipliers im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 120 und 360 nm gleichbleibend ca. 20 % beträgt, muß der Abfall der spektralen Empfindlichkeit durch den Monochromator verursacht werden. Hier sind die beiden Spiegel und vor allem das holographische Gitter selbst die wahrscheinliche Ursache.



Abb. B-6: Spektrale Empfindlichkeit der gesamten optischen Anordnung (Monochromator mit Photomultiplier).
 (—): Photomultiplier EMR 541N-09-13 am vorderen Austrittsspalt (A)
 (---): Photomultiplier RCA C31034A-02 am seitlichen Austrittsspalt
 (···): wie A, jedoch vor der Neubedampfung der optischen Elemente

Aus diesem Grunde wurden die optischen Teile (Spiegel und Gitter) nach etwa einjährigem Betrieb des Gerätes zur Neubedampfung der Oberflächen an die amerikanische Herstellerfirma zurückgegeben. Nach der Rücksendung wurde erneut eine Messung der spektralen Empfindlichkeit vorgenommen. Die durchgezogene und die gestrichelte Kurve in Abbildung B-6 geben den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit nach der Neubedampfung der optischen Oberflächen wieder. Die gepunktete Kurve im VUV- und UV-Bereich zeigt zum Vergleich den ursprünglichen Verlauf vor der Überarbeitung. Danach hat sich an der Senke bei 360 nm nichts geändert; hier weicht die spektrale Empfindlichkeit etwa um einen Faktor 0.5 von einem glatten Kurvenverlauf ab. Das starke Minimum bei 200 nm ist der Form nach geblieben, konnte aber in der Empfindlichkeit um einen Faktor 2 verbessert werden. Dennoch ist ein starker Abfall der spektralen Empfindlichkeit von 150 nach 200 nm auf etwa 30 % zu verzeichnen. Deshalb sind Intensitätsmessungen in diesem Wellenlängenbereich nicht mit großer Genauigkeit möglich.

Der gleichmäßige Abfall der spektralen Empfindlichkeit im sichtbaren Wellenlängengebiet ist dagegen zu erwarten, da er sowohl durch die allmählich schwächer werdende Empfindlichkeit des holographischen Gitters als auch durch die geringer werdende Quantenausbeute des Photomultipliers verursacht wird. In diesem Wellenlängengebiet (ab etwa 400 nm) bietet der rotempfindliche RCA-Multiplier gegenüber dem UV-geeigneten EMR-TYP mehr Vorteile.

B.4 Elektronische Signalverarbeitung

Das vom Photomultiplier gelieferte Signal wird durch Photonen-zählung weiterverarbeitet (Abb. B-1). Dabei werden die Stromimpulse des Photomultipliers (Dauer ca. 20 ns) über einen Verstärker-Diskriminator (EG&G PAR Model 1182) in TTL-Impulse gewandelt. Diese Impulse werden von einem Zähler-Speicher-Interface (Wittig et al., 1984) weiterverarbeitet, welches die Zählung und Speicherung von TTL-Impulsen über verschiedene Zeittore ermöglicht, die per Hard- oder Software wählbar sind (10 μ s - 8 s). Durch fortgesetzte Zählung der Impulse (= Photonen) in aufeinanderfolgenden Kanälen kann ein kontinuierliches Spektrum rekonstruiert werden. Die so bestimmten Intensitäten des Spektrums werden über einen 16 Bit Parallelport an einen APPLE IIe Mikrocomputer übergeben, der die grafische Aufbereitung des Spektrums, dessen Speicherung auf einer Diskette sowie die Aus-

gabe von Spektren auf einen Drucker oder Plotter übernimmt (Wittig et al., 1984).

Das Zähler-Speicher-Interface ist eine Eigenentwicklung; seine Eigenschaften sollen deshalb an dieser Stelle etwas genauer erläutert werden. Die TTL-Impulse des Verstärker-Diskriminators werden über eine Kette von 8 4-Bit BCD-Zählerbausteinen (74LS192) gezählt. Damit sind maximale Zählraten von 30 MHz erreichbar. Das Zeittor für einen Zählzyklus kann zwischen 10 μ s und 8 s Sekunden in Schritten von Zweier- und Zehner-Potenzen (1,2,4,8,10) eingestellt werden. Eine geeignete Logik sorgt für die automatische Weiterschaltung des Zählkanals, die Speicherung des Wertes und die Rücksetzung der Zählerbausteine. Die Fortschaltzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zählzyklen -bedingt durch die endliche Geschwindigkeit der verwendeten Speicherchips (5101)- beträgt 2 μ s; die in dieser Zeit anfallenden TTL-Impulse können nicht verwertet werden. Das Abrufen der Daten durch den Rechner geschieht unabhängig von der Arbeit des TTL-Zählers. Auf einen entsprechenden Impuls hin werden die Daten (8 x 4-Bit BCD-Ziffern) über einen Multiplexer als 4 Byte an den Rechner über dessen 16-Bit Parallelport übergeben. Dieser sorgt dann für die graphische Anzeige und Weiterverarbeitung des Meßsignals (s. dazu auch Kap. B.5.1).

Das Zähler-Speicher-Interface verfügt über einen 256 Byte großen Speicher, der die Pufferung von 64 32-Bit breiten Zahlen ermöglicht. So kann der Rechner im laufenden Aufnahmebetrieb die ankommenden Daten gleichzeitig auf einer Diskette speichern. Die Abspeicherung von 128 Meßpunkten dauert beim APPLE II zwischen 100 und 150 ms. Während dieser Zeit, in der der Rechner keine Daten übernehmen kann, speichert das Interface diese in seinem Puffer. So können Spektren kontinuierlich mit Zählzeiten ≥ 4 ms registriert und simultan auf einer Diskette abgespeichert werden. Im reinen Registrierbetrieb ohne Datensicherung sind Kanalbreiten von $\geq 80 \mu$ s möglich.

B.5 Spektren- und Meßdatenverarbeitung

Zur Übernahme, Speicherung, Auswertung und graphischen Darstellung der Meßdaten wurden Softwarekomponenten entwickelt, die über einheitlich definierte Binärdateien miteinander kommunizieren und Daten austauschen können. Diese sind in Tabelle B-2 aufgeführt.

Tab. B-2: Übersicht über die Programme, die im Rahmen der Arbeit zur Erfassung und Bearbeitung von Meßdaten entwickelt wurden.

Programmname	Länge / kByte		Bedeutung
	Text	Code	
AUFNAHME	22	9	Registrierung, Speicherung und
AUSWERTUNG	85	35	Bearbeitung von Spektren
BANDEN	25	12	Datenbank mit spektroskopischen
STRICH_SPEKTREN	14	5	Daten von Atomen und zweiatomigen Molekülen sowie kompletter Spektren mit alphanumerischer und grafischer Reportfunktion
DATEI	14	8	Dateiverwaltung zur Handhabung von
REGRESSION	12	5	X/Y-Koordinaten mit der Möglichkeit
PLOT	36	14	zur Erweiterung, Korrektur, Regres- sion und Plot von Daten.

Als Programmier- und Laufzeitumgebung wurde das UCSD-p-System (Vers. 1.1) auf dem APPLE IIe verwendet. Die Rechneranlage war wie folgt konfiguriert:

- APPLE IIe mit 64 kByte
- erweiterte 80-Zeichen-Karte
- Druckerinterface
- serielles Interface
- 16-Bit paralleles I/O-Interface
- zwei Diskettenlaufwerke mit je 140 kByte Speicherkapazität
- Matrixdrucker NEC 8023B-C
- Rollenpapierplotter C.ITHO CX-4800

Sämtliche Programme sind in der Sprache PASCAL geschrieben. Die Grafik- und Datentransfermodule des Aufnahme- und Auswerteprogrammes sind zur Erhöhung der Verarbeitungsgeschwindigkeit direkt in 6502-Assemblersprache formuliert und in lauffähiger Form direkt an die kompilierten PASCAL-Programme gelinkt. Ebenso wurde die Treibersoftware für den Plotteranschluß als Assemblermodul implementiert. Aufgrund ihrer Länge (Tab. B-2) wurde auf einen Abdruck der Programme verzichtet*. Zur ihrer Charakterisierung werden auf den folgenden Seiten die einzelnen logischen Funktionsblöcke kurz vorgestellt.

B.5.1 Spektrenaufnahme

Das Programm zur Aufnahme von Spektren kann in zwei Modi arbeiten, zwischen denen sofort nach Programmstart gewählt wird. Der eine Modus stellt einen reinen Registrierbetrieb dar, in dem Daten vom Interface übernommen und grafisch angezeigt werden. Diese Betriebsart eignet sich besonders zur Optimierung von Versuchsbedingungen oder zum schnellen Probedurchlauf eines Spektrums. Der zweite Modus erlaubt die simultane Sicherung der Daten auf einer Diskette, wobei dann am Programmstart Parameter erfragt werden, die eine eindeutige Zuordnung des Spektrums ermöglichen.

Wie bereits im letzten Abschnitt geschildert, werden vom Interface die Intensitäten des Spektrums als 32-Bit BCD codierte Werte (d.h. 8 BCD-Ziffern) geliefert. Dieses Verfahren ermöglicht somit einen dynamischen Bereich der Datenerfassung von 8 Zehnerpotenzen ohne Informationsverlust. Das Aufnahmeprogramm wandelt die BCD-Zahl binär um (32 Bit) und zeigt den gemessenen Punkt grafisch am Bildschirm an. Auf dem APPLE II steht zur grafischen Repräsentation von Spektren eine Fläche von 256 (Abszisse) x 160 Punkten (Ordinate) zur Verfügung, die vier untersten Zeilen werden für erläuternde Texte reserviert, die verbleibenden 24 Pixelreihen am rechten Bildschirmrand werden aus Gründen der Geschwindigkeitserhöhung nicht benutzt. Nach einem Bildschirmdurchlauf werden die neuen Punkte wieder links beginnend gezeichnet.

* Auf Anforderung können die Quelltexte der Programme jederzeit zur Verfügung gestellt werden.

Im laufenden Aufnahmebetrieb kann die Bildschirmspreizung in Y-Richtung durch Tastenkommandos verändert werden. Auf diese Weise können sowohl sehr starke als auch sehr schwache Spektrenbereiche jederzeit auf dem Bildschirm dargestellt werden. Diese Veränderung des Spreizfaktors geschieht immer in Zweierpotenzen, sodaß nach einer Kommandoeingabe der halbe bzw. der doppelte bisherige Bildschirmausschnitt zur Verfügung steht.

Da die Meßpunkte in gleichen Zeitintervallen ankommen, die vom Benutzer am Interface eingestellt werden (Kap. B.4), müssen zur eindeutigen Zuordnung eines Spektrums nur der absolute Startpunkt in Wellenlängeneinheiten und das Inkrement pro Datenpunkt eingegeben werden. Das Inkrement berechnet sich in diesem Fall als Quotient aus der Vorlaufgeschwindigkeit des Monochromators und dem am Interface eingestellten Zeittor für die Summierung der TTL-Impulse.

Das Abspeichern von Spektren geschieht mit schnellen Blockoperationen, wobei jeweils ein 512 Byte langer Datenbereich geschlossen auf einen bestimmten Sektor der Diskette geschrieben wird. Jeder Block enthält somit 128 Datenpunkte. Zur Beschleunigung der Abspeicherung wird der Motor des Laufwerks ca. 5 s vor dem eigentlichen Schreibvorgang gestartet, der dann nur 100 bis 150 ms dauert. Zu jedem Spektrum wird ein Daten- und ein Infofile geschrieben. Das Datenfile enthält die Meßdaten punktweise hintereinander, das Infofile die Zuordnungsdaten des Spektrums (s.o.) sowie Textinformationen zur Erläuterung der Aufnahmebedingungen.

Vor Aufnahme eines Spektrums werden die Zuordnungsinformationen abgefragt und im Infofile gespeichert. Unbedingt erforderlich sind der Startpunkt des Spektrums und das Inkrement pro Datenpunkt (s.o.). Wird das Inkrement negativ eingegeben, so erfolgt der Aufbau der Wellenlängenskala von langen zu kurzen Wellenlängen. Zusätzlich wird zu jedem Spektrum ein Kennwort von maximal 30 Zeichen Länge gespeichert. Optional können jetzt noch Angaben zu bis zu 20 Stichworten gemacht werden, die als reine Textinformation behandelt und sonst nicht weiter verwertet werden. Abb. B-7 zeigt beispielhaft den Inhalt eines solchen Spektrenbeschreibungsblattes.

Titel des aufgenommenen Spektrums: WASSERSTOFF 40			
aufgenommener Bereich		: 1.18707E2 - 1.68683E2	

OPERATOR	:B. Wittig	DATUM	:11-Sep-84
MWE - GAS	:Neon	DRUCK MWE-GAS	:800 mtorr
PHOTOLYSE-GAS 1	:Wasserstoff	DRUCK PHOTOL.GAS 1	:90 mtorr
PHOTOLYSE-GAS 2	:--	DRUCK PHOTOL.GAS 2	:
MC - GESCHW. (A/min):1		MC - SPALTBREITE	:50 um
MC - SPALTHOEHE	:10 mm	MC - GITTER	:hologr.
ZAEHLFREQUNZ (Hz)	:1	ZELLE (HEAD/SIDE)	:Head
PHOTOMULTIPLIER-TYP	:EMR/541N-09-13	PHOTOM. - SPANNUNG	:-2500 V
MWE - LEISTUNG	:60 WATT	MWE - POSITION	:OBEN

Abb. B-7: Spektrenbeschreibungsbblatt als Beispiel für die Einträge in der Infodatei.

Die Länge eines aufgezeichneten Spektrums ist nur durch die Diskettengröße des APPLE II begrenzt, dies sind derzeit 272 Blöcke oder 34816 Datenpunkte. Die Aufzeichnung eines Spektrums wird beendet, wenn entweder die Diskette voll ist oder die Aufnahme durch ein explizites Ende-Kommando des Benutzers abgebrochen wird. Außerdem kann bereits vor Start der Aufzeichnung ein bestimmter Spektralbereich spezifiziert werden, nach dessen Durchlauf der Rechner die Aufnahme automatisch beendet. Dieses Verfahren eignet sich gut für langsam laufende Nachtmessungen.

Die Stichworte, unter denen Zusatzinformationen gespeichert werden können, sind nicht starr im Programm definiert, sondern können je nach Benutzer neu zusammengestellt werden. Sie sind in einem Konfigurationsfile gespeichert, das bei Programmstart gelesen wird. Ist kein solches File vorhanden, so muß es zunächst mit einem Konfigurationsprogramm, das die Definition und Veränderung dieser Abfragebegriffe ermöglicht, angelegt werden. Durch die Speicherung dieses Benutzerprofils im Konfigurationsfile steht das Programm verschiedenen Anwendern zu unterschiedlichen Spektrenverfahren offen.

B.5.2 Spektrenverarbeitung

Die Bearbeitung und Auswertung von Spektren geschieht in einem getrennten Programm, das aus Platzgründen aus sechs Overlay-Modulen aufgebaut werden mußte. Das bedeutet, daß einzelne Programmfunktionen nicht permanent im Arbeitsspeicher des Rechners vorhanden sind, sondern im Bedarfsfall von der Diskette geladen werden müssen. Aus diesem Grunde sind zum Betrieb dieses Programmes zwei Laufwerke unerlässlich:

- Laufwerk 1 enthält die Systemdiskette mit den Overlay-Modulen
- Laufwerk 2 enthält die Datendiskette mit dem/den Spektrum/Spektren

Nach dem Programmstart wird der Inhalt der Datendiskette auf dem Bildschirm gelistet, sofern es sich um Spektren handelt. Durch Angabe einer Nummer werden die ersten 16 Datenblöcke (2048 Punkte) des zugehörigen Spektrums in den Rechner geladen. Diese Punkte werden in Gruppen von 8 zusammengefaßt, gemittelt und grafisch angezeigt. Ein Beispiel für diesen Bildschirmaufbau wird in Abb. B-8 gegeben. Unterhalb der Nulllinie erscheint die Abszissenbeschriftung in Benutzerkoordinaten. Der in der Mitte der Grafik eingeblendete Pfeil ist der sog. grafische Cursor, der sich mit Hilfe der Cursortasten nach links und rechts bis zum Bildschirmrand bewegen läßt. In Verbindung mit der REPEAT-Taste sind auch schnelle Bewegungen über einen breiten Bereich möglich. Unterhalb der Achsenbe-

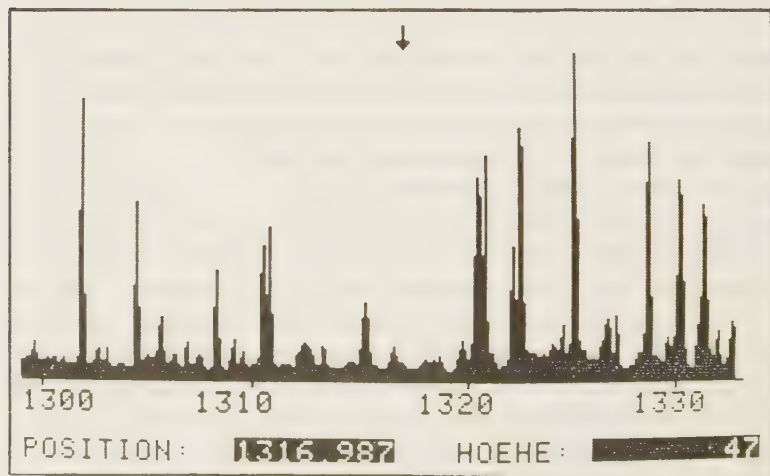


Abb. B-8: Bildschirmaufbau im Hauptmenü des Auswerteprogramms

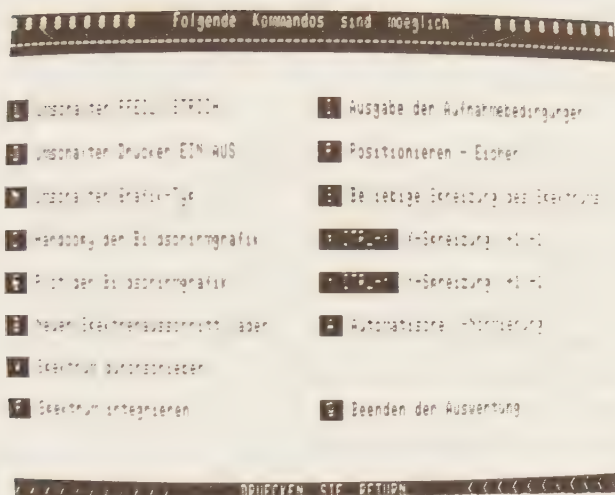


Abb. B-9: Kommandoübersicht des Auswerteprogramms als Liste der Help-Funktion

schriftung stehen die Cursorkoordinaten in Benutzereinheiten. Diese Anzeige läuft bei Bewegung des Cursors simultan mit.

Die Programmbedienung erfolgt interaktiv durch Eingabe einzelner Tastenkombis, die bei Aufruf durch eine eingebaute Help-Funktion mit ihrer Bedeutung in Kurzform gelistet werden (Abb. B-9). Auf den folgenden Seiten werden nun die Möglichkeiten des Programms geordnet nach einzelnen Funktionsblöcken kurz erläutert.

Grafik

Die Auflösung des grafischen Bildschirms umfaßt 256 Punkte in X-Richtung und 149 Punkte in Y-Richtung. Um einen größeren Spektralbereich darstellen zu können, werden mehrere Punkte durch Addition mit anschließender Mittelwertbildung zu einem einzigen zusammengefaßt. Die Anzahl der Meßpunkte, die zu einem Punkt in der Grafik zusammengefaßt wurden, wird als PDICHTE (=Punktdichte) bezeichnet. Das grafische System des Programmes ermöglicht Punktdichten zwischen 1 und 8, die vom Anwender durch verschiedene Kommandos eingestellt werden können. Bei einer Punktdichte von 1 wird jeder gemessene Punkt dargestellt, bei einer Punktdichte von 8 werden immer 8 aufeinander folgende Punkte gemittelt; im letzten Fall

können also gleichzeitig 2048 Meßpunkte dargestellt werden; das entspricht dem kompletten Bereich des Spektrenausschnittes, der gerade im Rechner geladen ist.

Da die Auflösung in Y-Richtung rechnerbedingt auf 149 Punkte begrenzt ist, eine Dynamik von 149 aber für die meisten Anwendungen unbefriedigend wäre, wird zur grafischen Darstellung der gemessenen Intensitäten das nachfolgend beschriebene Verfahren angewendet. Eine Stauchung wird durch mehrmalige Division der Intensität durch 2 erzielt, bevor der Punkt zur Anzeige gelangt. Die Anzahl dieser Divisionen durch 2 wird durch den Parameter YSHIFT beschrieben. Ein YSHIFT-Faktor von 5 würde also bedeuten, daß die Intensität vor der Anzeige 5-mal durch 2 dividiert würde. In diesem Fall kann auf der Ordinate ein Wertebereich von 0 bis $148 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 4736$ dargestellt werden. Die Y-Shiftung kann ebenfalls durch mehrere Kommandos durch den Anwender frei verändert werden (s.u.).

Die Einstellung der Parameter YSHIFT und PDICHTE geschieht unabhängig voneinander. Durch die entsprechenden Kommandos wird immer nur einer von ihnen ohne Beeinflussung des anderen verändert. Wird ein neuer Teilbereich des Spektrums in den Rechner geladen, so ist die maximale Stauchung in X-Richtung (PDICHTE=8) voreingestellt, die Y-Shiftung wird dabei so gewählt, daß auch die maximale Intensität noch im angezeigten Bereich liegt (Autonormierung).

Datenhandhabung / Fenstertechnik

Aufgrund der möglichen unendlichen Länge eines Spektrenfiles wird immer nur ein Teil des gesamten Spektrums im Rechner gespeichert (16 Datenblöcke = 2048 Datenpunkte = 8192 Byte). Dieser Ausschnitt kann auf einfachen Tastendruck über das gesamte Spektrum verschoben werden. Geschoben wird immer vom rechten zum linken Bildschirmrand, d.h. in der Regel von kleineren zu größeren Wellenlängen hin. Maßstab für das Bild im Verschiebmodus bleiben die gerade gültigen Werte für die Parameter PDICHTE und YSHIFT. Aus Speicherplatzgründen kann allerdings nicht mit einer Punktdichte von 8 verschoben werden; in diesem Fall wird das Bild zunächst auf eine Punktdichte von 7 gespreizt und dann weitergeschoben. Auf weiteren Tastendruck wird die Verschiebung abgebrochen. Während des Verschiebens kann die Skalierung der Y-Achse in Einzelschritten verändert werden. Ein zusätzlicher Befehl, der als weitere Eingabe die Untergrenze eines neuen Spektrenfensters erfordert, erlaubt wahlfreien Zugriff auf die Spektren-

datei. Der neue Bereich wird immer mit einer Punktdichte von 8 angezeigt und automatisch normiert (s.o.).

Skalierung der Grafik

Die Skalierung des aktuellen Grafikfensters kann durch eine Reihe verschiedener Kommandos unabhängig voneinander in X- und Y-Richtung beliebig verändert werden. Die Stauchung/Spreizung der Abszisse kann in einzelnen Schritten verändert werden, wobei bei jedem Tastendruck der Faktor PDICHTE um 1 erhöht bzw. erniedrigt wird. Analog kann die Skalierung der Ordinate schrittweise verändert werden. Ein besonderes Kommando erlaubt die wahlfreie Variation der Spreiz-/Stauchfaktoren auf beliebige Werte, wodurch gerade in Y-Richtung große Sprünge von sehr intensiven zu sehr schwachen Emissionen in direkter Nachbarschaft zueinander möglich sind. Durch einen zusätzlichen Befehl, der beim Laden eines neuen Spektrenfensters automatisch ausgeführt wird, kann der gewählte Bildausschnitt auf die stärkste Emission des Fensters normiert werden. Der Mittelpunkt der Expansions- bzw. Kompressionsoperationen ist immer der grafische Cursor. Der neue Bildausschnitt wird dabei so gewählt, daß der grafische Cursor in der Mitte des neuen Bildes liegt, ohne seine absolute Position im Spektrum zu verändern. Dies geschieht so, daß die Grenzen des aktuell im Rechner gespeicherten Spektrenfensters nicht überschritten werden. Dieser Fall wird durch die Bestimmung eines Grenzwertes für die neue Grafik verhindert. Die absolute Cursorposition wird dabei nicht verändert.

Veränderung der Darstellungsart

Zur Darstellung von Spektren stehen drei verschiedene Typen zur Auswahl: bei der Blockgrafik ist die gesamte Fläche zwischen Nulllinie und Spektrum weiß gefüllt, dies ist auch der Darstellungsmodus bei Programmstart. In der Vektorgrafik werden die einzelnen Meßpunkte durch Geraden verbunden, d.h. es wird nur die Einhüllende des Spektrums gezeichnet. Die Punktgrafik zeigt die Meßdaten als Bildschirmpixel ohne irgendeine Verbindung zueinander.

Durch einfachen Tastendruck wird außerdem die Darstellungsart des grafischen Cursors zwischen einer Pfeilform, die nur in waagerechter Richtung am oberen Bildschirmrand bewegt werden kann, und einer senkrechten Linie, die bis auf die einzelnen Meßpunkte herunterreicht, gewechselt.

Eichung (Wellenlängenkalibrierung) des Spektrums

Befinden sich im Spektrum Emissionen von bekannter Wellenlänge, so kann die Wellenlängenskala durch Angabe der tatsächlichen Wellenlänge geeicht werden. Wahlweise kann eine Einpunkt- oder eine Zweipunkteichung vorgenommen werden. Bei der Einpunkteichung wird die gesamte Skala parallel zum Spektrum verschoben, es wird nur der Anfangswert der Skala neu ermittelt. Die Zweipunkteichung bestimmt auch das Inkrement pro Datenpunkt neu, das durch die Steigung der Eichgeraden ausgedrückt wird. Akzeptiert der Benutzer die neuen Eichdaten, so werden die Parameter im Infofile gespeichert, die bisherigen Werte werden dann verworfen.

Integration des Spektrums

Nach dem Start der Integration, die an der aktuellen Cursorposition beginnt, werden solange alle aufeinander folgenden Kanäle addiert, bis entweder irgendeine Taste gedrückt worden oder der grafische Cursor am rechten Bildschirmrand angelangt ist. Der Zwischenstand der Integration wird als laufende Anzeige mitgeführt; außerdem zeigt der mitlaufende Cursor immer den aktuellen Kanal an. Nach Beendigung der Integration wird ein Untergrund abgezogen, der aus den ersten und letzten 10 Punkten des integrierten Bereiches bestimmt wird. Diese werden jeweils gemittelt, durch eine Gerade verbunden und die unter der Geraden liegende Fläche vom Gesamtintegral abgezogen. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, immer einen genügend großen Vor- und Nachlauf zu wählen. Hierbei muß erwähnt werden, daß es sich bei diesem Vor- und Nachlauf um 10 reelle Punkte handelt. Bei einer Punktdichte von 5 genügen als Vor- und Nachlauf also 2 Grafikpunkte. Nach Ablauf der Integration wird das Ergebnis des Verfahrens unter Hinzufügen eines Erläuterungstextes ausgedruckt (sofern die Druckfunktion auf Protokollbetrieb geschaltet ist).

Ausgabemöglichkeiten

Auf Tastendruck können die bei der Aufnahme gespeicherten Spektrenparameter abgerufen werden; Startpunkt und Dateninkrement werden als ganzer Bereich berechnet und ausgegeben. Im Druckprotokollbetrieb erfolgt die Ausgabe auf dem Drucker, sonst auf dem Bildschirm (Abb. B-7).

Bei eingeschalteter Druckfunktion kann die Bildschirmgrafik als Hardcopy auf einem grafikfähigen Drucker ausgegeben werden. Dies ist sowohl im

Großformat (19*13 cm) als auch im Kleinformat (9.5*6.5 cm) möglich. Wahlweise kann die Positivdarstellung (schwarze Grafik auf weißem Hintergrund) oder Negativdarstellung benutzt werden. Kopiert wird allerdings nur die Grafik selbst; die Achsenbeschriftung und die Cursorskoordinaten, die im Textbereich liegen, werden nicht übergeben (APPLE II -spezifisch).

Eine komfortablere Möglichkeit der Grafikkopie bietet dagegen die Plottergrafik. Diese Komponente des Programms gestattet den Plot von beliebigen Spektrenteilen oder auch des kompletten Spektrums auf einem Endlospapierplotter (C.ITOH CX-4800 oder National VP-6802A). Teilausschnitt kann entweder automatisch das aktuelle Bildschirmfenster oder ein durch Angabe der Wellenlängengrenzen festgelegter Spektrenausschnitt sein. Durch Spezifizierung der Bildhöhe (in cm) und der Skalierung auf dem Plotterpapier (in nm cm^{-1}) kann ein Plot von exakt definierter Größe erzeugt werden.

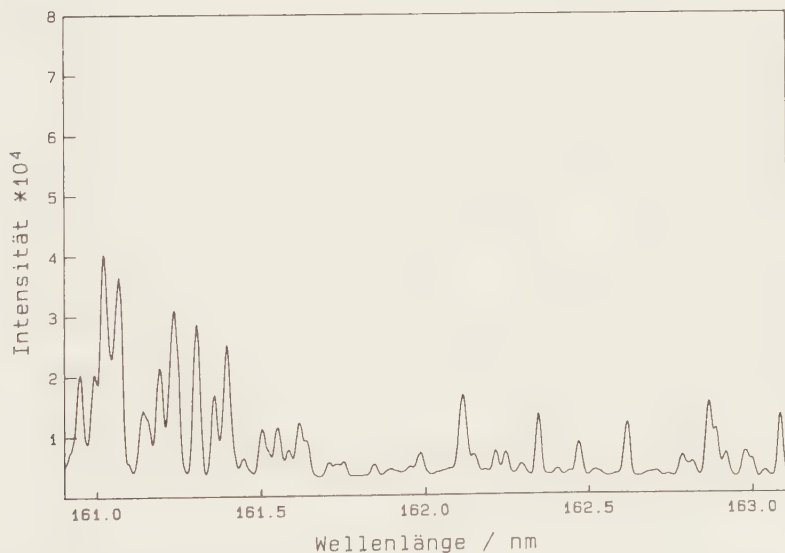


Abb. B-10: Ausschnitt aus dem Spektrum $D_2 \quad B^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$ als Beispiel für einen Plot des Auswerteprogramms.

Ist die Länge der Zeichnung größer als die zur Verfügung stehende Zeichenfläche, so wird zunächst das maximal mögliche Teilbild gezeichnet, dann das Papier weitergezogen und der nächste Teilbereich gezeichnet. Auf diese Weise können hochaufgelöste Spektrenplots von mehreren Metern Länge erzeugt werden (Abb. B-10).

B.5.3 Spektrenzuordnung mit Hilfe einer Spektraldatenbank

Zur Weiterverarbeitung und zum Abgleich von registrierten Spektren mit Literaturspektren wurde eine Datenbankkomponente entwickelt. Diese enthält Verfahren sowohl zur linienweisen Eingabe von Spektren von Atomen und zweiatomigen Molekülen als auch zur Spektrenberechnung für zweiatomige Moleküle aus Polynomen in $v+1/2$ und $J(J+1)$ (Herzberg, 1950):

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 \quad (B-5)$$

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v(J(J+1))^2 + H_v(J(J+1))^3 \quad (B-6)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) \quad (B-7)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v+1/2) \quad (B-8)$$

$$\tilde{\nu} = T_e^- + G(v^-) + F(J^-) - (T_e'' + G(v'') + F(J'')) \quad (B-9)$$

Spektren werden sowohl in diskreter Form (Literaturspektren) als auch in berechneter Form in einzelnen Dateien gespeichert, die wiederum (bis zu 4) durch eine eingebaute Reportfunktion gekoppelt werden können. Der Reportgenerator erstellt entweder nach Wellenlängen geordnete Listen auf einem Drucker (Abb. B-11) oder Strichspektren auf einem Endlospapierplotter (Abb. B-12). Diese Strichspektren können dann mit den gemessenen Spektren (ebenfalls in geplotteter Form) für Zuordnungszwecke korreliert werden. Dies bedeutet gerade bei den sehr linienreichen Spektren der H_2/D_2 Lyman-Banden eine bedeutende Arbeitserleichterung. Außerdem können in einem Spektrum Atomlinien, die zur genauen Wellenlängenbestimmung der Molekülemissionen dienen, einwandfrei identifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Datenbestände aufgebaut:

- H_2 Lyman-Banden mit ca. 1200 Linien (nach Herzberg et al., 1959)
- D_2 Lyman-Banden mit ca. 2000 Linien (nach Bredohl et al., 1973)
- die Atomspektren von C, H, He, Ge, N, Ne, O, P mit insgesamt etwa 2000 Linien (nach Zaidel et al., 1970)

D2.B-X.GEM1

- 1 -

6. Januar 1986

Wellenlaenge	Intensitaet	Identitaet
140.936	78954.10	0.00000
140.943	78950.50	0.00000
140.983	78930.30	0.00000
141.015	78914.50	0.00000
141.052	78896.00	0.00000
141.056	78894.00	0.00000
141.063	78890.40	0.00000
141.116	78863.80	0.00000
141.123	78860.30	0.00000
141.163	78840.20	0.00000
141.176	78833.50	0.00000
141.231	78805.80	0.00000
141.241	78800.80	0.00000
		D2.B-X.GEM3: (14-14) R0
		D2.B-X.GEM3: (14-14) R1
		D2.B-X.GEM3: (14-14) R2
		D2.B-X.GEM3: (14-14) P1
		D2.B-X.GEM1: (1- 8) R0
		D2.B-X.GEM3: (14-14) R3
		D2.B-X.GEM1: (1- 8) R1
		D2.B-X.GEM3: (14-14) P2
		D2.B-X.GEM1: (1- 8) R2
		D2.B-X.GEM3: (14-14) R4
		D2.B-X.GEM1: (1- 8) P1
		D2.B-X.GEM1: (1- 8) R3
		D2.B-X.GEM3: (14-14) P3

Abb. B-11: Auszug aus einer geordneten Bandenreportliste des D₂

$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ - Spektrums (nach Bredohl et al., 1973).

Die Wellenlänge wird in nm und cm⁻¹ ausgegeben. Die Spalte Identität gibt Auskunft über die Ursprungsdatei sowie Schwingungs- und Rotationsübergang der Linie.

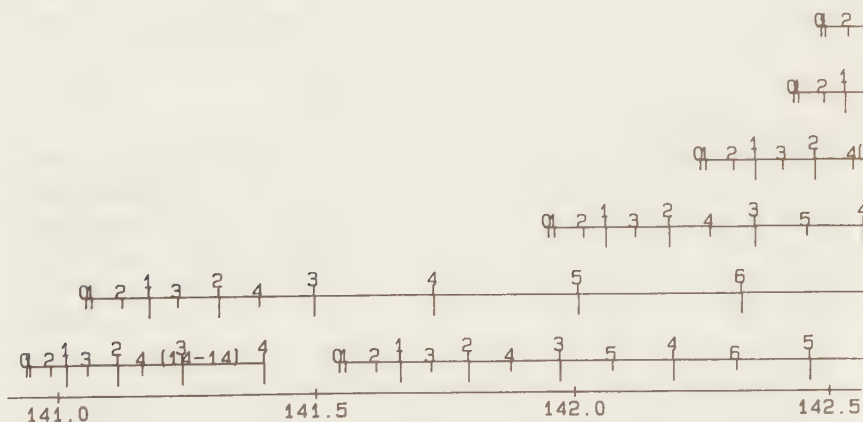


Abb. B-12: Ausschnitt des D₂ $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ - Strichspektrums als

Beispiel für die grafische Datenbank-Reportfunktion. Linien von Q-Zweigen sind in dem angegebenen Übergang nicht vorhanden. Sie werden durch Striche oberhalb der waagerechten Linie gekennzeichnet.

B.5.4 Unterstützende Software

Zur Vereinfachung der Handhabung von X/Y-Daten (Wertepaaren) wurde eine relativ einfache Dateiverwaltung aufgebaut, deren Komponenten die Eingabe, Ausgabe und Korrektur von Datensätzen ermöglichen sowie die Erzeugung von Plotterzeichnungen und mathematische Operationen zur Datenregression unterstützen.

Neue Daten werden manuell über die Rechnertastatur eingegeben und unter einem Kennwort als Datenfile gesichert. Die Speicherung erfolgt als Floatingpoint-Zahlenpaar im Binärformat. Menügesteuert können existierende Daten geladen, auf dem Bildschirm ausgegeben, als Liste gedruckt oder komplett gelöscht werden. Ebenfalls besteht die Möglichkeit zur Korrektur fehlerhafter Daten in einem Datensatz.

Ein weiteres Programm kann derart aufgebaute Datensätze laden und an diese ein Polynom maximal 6. Grades anpassen. Bei den Regressionsroutinen (mit Wichtung der Datenpunkte) handelt es sich um die FORTRAN-Unterprogramme GAFEME und CHOSKY (Jordan-Engeln, 1975), die auf der Basis einer Least-Squares-Methode arbeiten und lediglich in eine PASCAL-Prozedur umgeschrieben wurden. Die angepaßten Parameter mit Fehlergrenzen (nach Bevington, 1969) werden wahlweise auf einem Drucker oder am Bildschirm angezeigt. Eine Grafik erlaubt direkt die subjektive Beurteilung der Anpassung; durch Auswahl mit einem grafischen Cursor können Ausreißer eliminiert und die Anpassung wiederholt werden.

Ein Plotprogramm gestattet schließlich die Erzeugung von fertigen Bildern mit Achsenbeschriftungen auf einem Plotter. Die Achsenkalierung kann zum einen vollautomatisch (wobei jede Achse in etwa 8-10 Teilabschnitte untergliedert wird), zum anderen aber auch manuell geschehen. Zusätzlich sind logarithmische Achsen möglich. Durch Kombination beliebig vieler Datensätze, die wiederum in verschiedenen Farben und Darstellungsarten (Marken, verbunden/nicht verbunden) ausgezeichnet werden können, ist es möglich, recht komplexe Bilder in kurzer Zeit zu erzeugen. Die meisten graphischen Auftragungen dieser Arbeit entstanden unter Zuhilfenahme dieses Programms.

C Spektren der Helium-Mikrowellenentladung

Alle Spektren der Helium-Mikrowellenentladung wurden bei Raumtemperatur gemessen. Verwendet wurde die Meßzelle in horizontaler Anordnung (Abb. B-2), die eine direkte Beobachtung der Entladung erlaubte. Dazu wurde der Mikrowellenresonator soweit an die Beobachtungszone herangeschoben, daß die Apertur des Monochromators voll genutzt werden konnte. Die sichtbare Entladungszone selbst hatte bei diesen Untersuchungen eine Ausdehnung von ca. 3-4 cm. Im einzelnen wurden die Spektren im Wellenlängenbereich 115 - 130 nm unter folgenden Bedingungen registriert:

- Gasdruck Helium	:	270 Pa (2 Torr)
- Mikrowellenleistung	:	90 Watt
- Monochromator	:	Spaltbreite 10 μ m
		Spalthöhe 10 mm
		Wellenlängenvorschub 1 nm/min (Molekülspektren)
		10 nm/min (Atomspektren)
- Aufnahme	:	Zählrate 1 s ⁻¹ (Molekülspektren)
		10 s ⁻¹ (Atomspektren)
- Photomultiplier	:	EMR 541 N-09-13 120 - 500 nm
		RCA C31034-A-02 400 - 730 nm

Die untere Grenze des Wellenlängenbereiches ergibt sich aus der Transmissionsgrenze des MgF₂- Fensters des Photomultipliers, die obere durch die mechanische Begrenzung der Gitterdrehung des Monochromators mit dem holographischen Gitter (2400 Striche/mm). Unterhalb von 260 nm konnten keinerlei Emissionen von atomarem oder molekularem Helium mehr beobachtet werden.

Die Spektren einer reinen Helium-Mikrowellentladung wurden unter den Meßbedingungen aufgenommen, wie sie während der Messungen mit Wasserstoff (Kap. D) herrschten. Hierbei wurde kein Wert auf besondere Reinheit der Gase gelegt. Kontrollversuche mit He 6.0 anstelle des üblichen He 4.6 ergaben keine Veränderung der gemessenen Intensitäten der He-Emissionen (atomar und molekular).

C.1 Spektren von atomarem Helium

Im untersuchten Wellenlängenbereich konnten 6 Rydberg-Serien des neutralen Helium-Atoms mit insgesamt 53 Linien beobachtet werden:

- n 1P	→ 2 1S	(n = 3 - 11)
- n 1S	→ 2 1P	(n = 4 - 10)
- n 1D	→ 2 1P	(n = 3 - 11)
- n 3P	→ 2 3S	(n = 3 - 13)
- n 3S	→ 2 3P	(n = 4 - 10)
- n 3D	→ 2 3P	(n = 3 - 12)

Die Zuordnung der Linien geschah nach Literaturangaben (C.E.Moore, 1949; Wiese et al., 1966; Zaidel et al., 1970; Martin, 1973). Abbildung C-1 gibt eine graphische Übersicht aller beobachteten Emissionen als Grottrian-Diagramm. Der höchste Helium-Zustand, von dem eine Emission beobachtet werden konnte (13^3P), liegt $197654.83 \text{ cm}^{-1}$ über dem Helium 1^1S Grundzustand und damit nur 655.93 cm^{-1} ($= 0.081 \text{ eV}$) unterhalb des Ionisierungspotentials ($198310.76 \text{ cm}^{-1} = 24.5876 \text{ eV}$; Martin, 1973).

Emissionen von He-Niveaus mit höherer Bahndrehimpulsquantenzahl (z.B. F, G oder H-Zustände) können mit der vorliegenden Anordnung nicht beobachtet werden, da diese im IR liegen. Die niedrigsten erreichbaren Zustände 3^1D und 3^3D liegen nur noch 1.513 bzw. 1.514 eV unterhalb des Ionisierungspotentials, woraus sich eine unterste Grenzwellenlänge von 819 nm bestimmen läßt. Emissionen von ionischen Helium-Spezies wie He^+ konnten im gesamten Wellenlängenbereich ebenfalls nicht beobachtet werden.

Anhang 1 gibt eine Liste aller beobachteten Helium-Atomemissionen mit der Angabe der Wellenlänge (Wiese et al., 1966; Martin, 1973), der relativen Intensität und der relativen Bevölkerung. Die Intensitäten (immer als Anzahl Photonen) wurden mit der jeweiligen spektralen Empfindlichkeit der optischen Anordnung (Kap. B.3) korrigiert und auf den niedrigsten Wert des Übergangs $13^3P \rightarrow 2^3S$ normiert. Dieser besitzt damit die normierte Intensität 1. Die Bevölkerung der Niveaus wurde nach folgenden Ausdruck berechnet (Wiese et al., 1966):

$$I_{ik} = \frac{1}{4} A_{ik} h \nu_{ik} N_i \quad (\text{B-1})$$

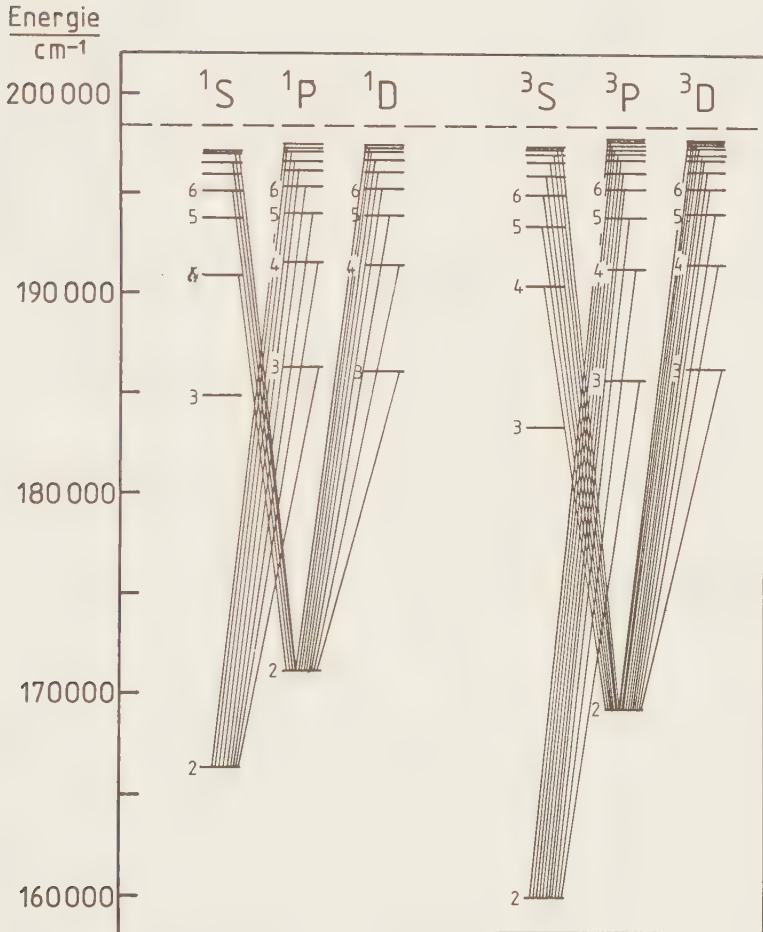


Abb. C-1: Energie-Niveau-Schema des neutralen Helium-Atoms (He I). Die eingezeichneten Linien geben die beobachteten Übergänge wieder (Energieniveaus nach Martin, 1973).

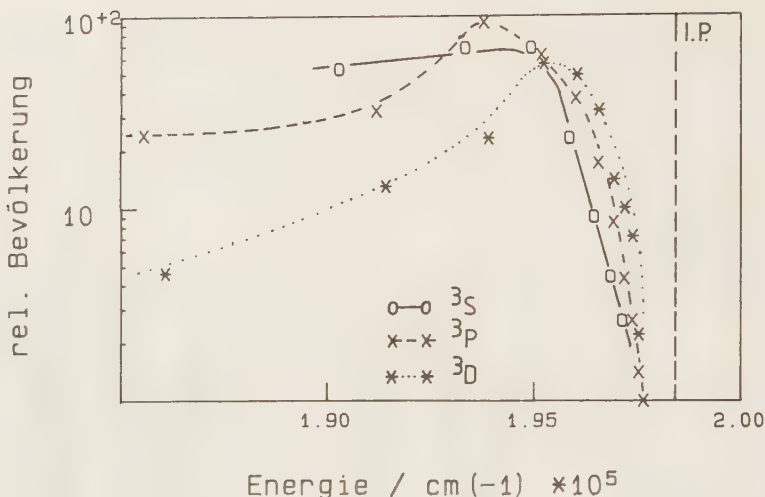


Abb. C-2: Relative Bevölkerung der beobachteten Triplett-Zustände des neutralen Helium-Atoms. Die Besetzungszahlen sind normiert auf das Niveau mit der niedrigsten Bevölkerung 13^3P .

Die Übergangswahrscheinlichkeiten wurden der Literatur entnommen (Wiese et al., 1966). Daten für Niveaus mit einer Quantenzahl größer als 10 sind dort nicht tabelliert. In diesen Fällen wurden die vorhandenen Werte durch den Ausdruck $A_{ik} \sim n^{-3}$ (Edelstein et al., 1978) angepaßt und die fehlenden Übergangswahrscheinlichkeiten durch Extrapolation abgeschätzt.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind die mit Gleichung C-1 bestimmten Besetzungszahlen der Helium-Zustände ebenfalls auf das Niveau mit dem niedrigsten Wert normiert. Dies ist der Zustand 13^3P mit der normierten Bevölkerung 1. Abb. C-2 gibt beispielhaft die Besetzungsverhältnisse innerhalb der Triplett-Rydbergserien wieder. Die stärkste Besetzung zeigen Niveaus mit einer Energie von etwa 194000 cm^{-1} . Diese mittlere Energie der Entladung liegt damit nur ca. 4000 cm^{-1} unterhalb der Ionisierungsgrenze des Heliumatoms. Für höhere Niveaus nimmt die Bevölkerung sehr rasch ab, während sie im unteren Verlauf nur langsam geringer wird. Die Besetzungsverhältnisse der beobachteten Rydbergserien unterscheiden sich kaum voneinander (Anhang 1). Im Durchschnitt sind die Triplett-Zustände etwa 30 % stärker bevölkert als die Singulett-Zustände.

C.2 Spektren von molekularem Helium (He₂)

Das Spektrum des Heliummoleküls zeigt im Vakuum-UV ein Kontinuum zwischen 60 und 110 nm mit zwei Maxima bei 68 und 81 nm, das nach seinem Entdecker als "Hopfield-Kontinuum" bezeichnet wird (Hopfield, 1930). Diese sind Übergängen von den (bindenden) Zuständen $A^1\Sigma_u^+$ bzw. $D^1\Sigma_u^+$ zum repulsiven $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand zuzuordnen. Übergänge zwischen stabilen Rydberg-Zuständen liefern dagegen ein diskretes Linienspektrum, das sich oberhalb von 300 nm in das sichtbare und infrarote Wellenlängengebiet hinein erstreckt. Um 1920 herum erschienen erste Arbeiten, in denen eine konsequente Beobachtung und Analyse dieser Rydberg-Zustände des He₂-Moleküls vorgenommen wurden. Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit sind dabei die angeregten Triplett-Zustände $d^3\Sigma_u^+$, $e^3\Pi_g$, $f^3\Sigma_u^+$, $f^3\Pi_u$, und $f^3\Delta_u$, die der Elektronenkonfiguration $3s\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$, $3d\pi$ und $3d\delta$ mit dem Rumpf $1\sigma_g^2 1\sigma_u$ entsprechen. Erste Beobachtungen dieser Zustände fallen in die Jahre 1922 bis 1928, als erstmals die 0-0-Banden der Übergänge

$d^3\Sigma_u^+$	$\longleftrightarrow$	$b^3\Pi_g$	(Curtis, 1922)
$e^3\Pi_g$	$\longleftrightarrow$	$a^3\Sigma_u^+$	(Curtis et al., 1925)
$f^3\Sigma_u^+$	$\longleftrightarrow$	$b^3\Pi_g$	(Dieke et al., 1928)
$f^3\Pi_u$	$\longleftrightarrow$	$b^3\Pi_g$	(Dieke et al., 1928)
$f^3\Delta_u$	$\longleftrightarrow$	$b^3\Pi_g$	(Dieke et al., 1928; Curtis, 1922)

vermessen werden konnten. Abbildung C-3 gibt die Lage der niedrig liegenden Potentialkurven des Helium-Moleküls mit den diesen Übergängen wieder (nach Ginter und Battino, 1970).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten jeweils die 0-0-Banden der o.a. Übergänge beobachtet und vermessen werden; erstmals wird hier eine geschlossene Auswertung der Intensitäten ganzer Banden vorgenommen. Tabelle C-1 gibt eine kurze Übersicht über die Intensitätsverhältnisse der Emissionen in der Entladung wieder. Zum Vergleich mit den Atomlinien ist hier für jede Bande die jeweils stärkste Linie angegeben.

Die niedrig liegenden Helium-Zustände lassen sich durch den Hund'schen Kopplungsfall b beschreiben (Ginter, 1965), der sich durch eine starke Kopplung des Bahndrehmomentes an die Kernverbindungsline und eine mehr oder weniger schwache Kopplung zwischen dem Elektronenspin und dem Gesamtdrehmoment des Moleküls auszeichnet. In der älteren Literatur (Kovács, 1949) findet man gelegentlich noch die Unterscheidung zu einem

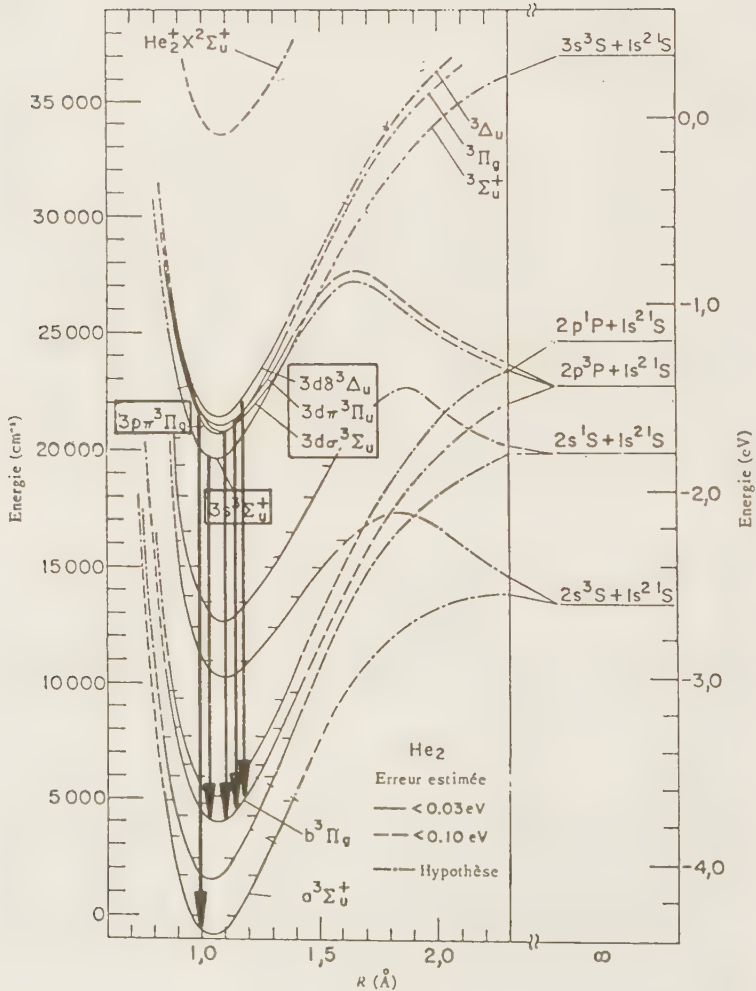


Abb. C-3: Potentialkurven-Diagramm des Helium-Moleküls (Ginter und Battino, 1970). Es sind nur die niedrigsten (bis zur Quantenzahl $n=3$ des angeregten Rydbergelektrons) Potentialkurven wiedergegeben. Bezugspunkt der Energieskala ist das Niveau $v=0, N=0$ des $3s^3\Sigma_u^+$ -Zustandes. Die eingetragenen Übergänge wurden im Rahmen dieser Arbeit vermessen.

Tab. C-1: Intensitätsvergleich einiger He^* -Atomlinien mit He_2^- -Molekülbandenlinien der 0-0-Banden (normiert auf 1).

Zuordnung des Übergangs	Wellenlänge/nm	Intensität
$d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$ Q5	640.025	1
$e^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ Q5	465.055	1.8
$f^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g$ R6	597.010	2.1
$f^3\Pi_u - b^3\Pi_g$ P4	590.187	1.4
$f^3\Delta_u - b^3\Pi_g$ R1	572.687	1.7
$3^3P - 2^3S$	388.969	323
$3^1P - 2^1S$	501.708	329
$3^1D - 2^1P$	667.999	310
$4^1S - 2^1P$	504.770	68
$3^3D - 2^3P$	587.724	305
$4^3D - 2^3P$	471.446	661

Kopplungsfall $b^\sim$, bei dem das Spindrehmoment vernachlässigbar klein oder gleich Null ist (Mulliken, 1930). Für die höher angeregten Zustände des He_2^- -Moleküls findet man bei wachsender Entfernung des Rydberg-Elektrons vom Molekülumpf eine stark zunehmende Entkopplung des Bahndrehmomentes von der Kernverbindungsline. Statt dessen koppelt das Bahndrehmoment mit dem Kernrotationsdrehmoment. Dieses Kopplungsverhalten wird durch den Hund'schen Fall d beschrieben. Der Spin ist in diesen Fällen meist sehr schwach. In der älteren Literatur wird auch hier unterschieden zwischen dem Kopplungsfall d, bei dem die Kopplung zwischen dem Spin und dem Gesamtdrehmoment K nicht vernachlässigt werden kann, und dem Fall $d^\sim$ (Spin ist praktisch Null).

Für das Helium-Molekül wird die Unterscheidung zwischen den Kopplungsfällen $b/b^\sim$ und $d/d^\sim$ in der neueren Literatur nicht mehr verwendet, obwohl das Spindrehmoment sehr klein ist und sich mit einer Ausnahme ($b^3\Pi_g$) auch nicht nachweisen läßt. Daher werden in dieser Arbeit nur die Bezeichnungen b und d verwendet.

Die beobachteten Helium-Molekülzustände korrelieren mit folgenden Atomzuständen des neutralen Helium-Atoms:

$$\begin{array}{ll} 2^3S + 1^1S : & a^3\Sigma_u^+ \\ 2^3P + 1^1S : & b^3\Pi_g, f^3\Sigma_u^+, f^3\Pi_u \\ 3^3S + 1^1S : & d^3\Sigma_u^+ \end{array}$$

B.2.1. Beschreibung der He₂-Spektren

⁴He hat einen Kernspin von I=0; aus diesem Grunde sind nur Übergänge zwischen totalsymmetrischen Rotationsniveaus möglich. Diese Tatsache bedeutet, daß in Σ - Π -Übergängen jede zweite Linie in einem Zweig vollständig fehlt; bei Π - Π und Π - Δ -Übergängen stammen aufeinanderfolgende Linien immer von Zuständen verschiedener Totalsymmetrie (z.B. Π^+/Π^- oder Δ^+/Δ^-). Übergänge, bei denen einer der f-Zustände beteiligt ist, sind stark durch Bahnentkopplungseffekte geprägt, was sich in anormalen Verhalten der Peakpositionen innerhalb eines Zweiges sowie in dessen Intensitätsverteilung bemerkbar macht.

Mit einer Ausnahme ist die Triplett-Aufspaltung im He₂ nicht beobachtbar (Ginter, 1965). Dieses einzige bekannte Beispiel für die Triplett-Aufspaltung im He₂ wurde für den (2p)b³ Π_g -Zustand gefunden (Lichten et al., 1974). Bei Übergängen, die diesen Zustand einschließen, können viele Rotationslinien in Dubletts verschiedener Intensität aufgelöst werden; Grenzwert dieser Aufspaltung ist die Dopplerbreite der Linien. Nach Ginter liegt die Aufspaltung der (nicht aufgelösten) J=N+1 - Komponenten im b³ Π_g - Zustand zwischen 0.36 cm⁻¹ (N=1) und 0.25 cm⁻¹ (N=25). Die Aufspaltung der J=N, N+1 und J=N-1 - Komponenten beträgt 0.28 cm⁻¹ für N=2, bei höheren Rotationsniveaus ist keine Aufspaltung mehr sichtbar (Ginter, 1965). Die im Rahmen dieser Untersuchungen gemessenen Spektren wurden mit einer Auflösung von 0.005 - 0.008 nm registriert. Für Spektren von Übergängen, an denen der b³ Π_g -Zustand beteiligt war, wurde die Auflösung auf 0.01 nm verringert, um eine mögliche Triplett-Aufspaltung bewußt zu unterdrücken.

C.2.1.1 Der Übergang $d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$

Im Spektrum (Abb. C-4) konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen die 0-0 -Bande dieses Übergangs beobachtet werden. Sie erstreckt sich von 632 bis 660 nm mit dem P-, Q- und R-Zweig. Die Intensitäten des P- und Q-Zweiges sind annähernd gleich, während die Intensität des R-Zweiges schwächer ist ($I_P \ I_Q \ I_R$). Die Zuordnung der Linien erfolgte nach der Arbeit von Ginter (1965). Aus Symmetriegründen (Kernspin) fehlen alle Linien von geraden Rotationsniveaus des oberen Zustandes. Das letzte nachweisbare Rotationsniveau ist in allen Zweigen das mit der Rotationsquantenzahl $N' = 23$. Die Bande wird noch von der 1-1 -Bande des gleichen elektronischen Überganges überlagert; die Amplitude des Untergrundrauschens ist zum Vergleich am linken Rand von Abbildung C-4 angedeutet.

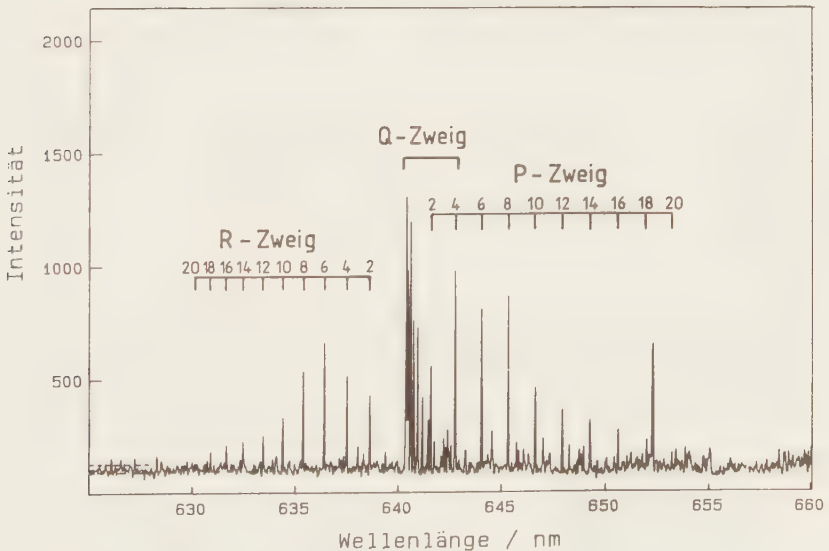


Abb. C-4: Spektrum der (0-0) -Bande von He_2 ($d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$)

C.2.1.2 Der Übergang $e^3\pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$

Abb. C-5 zeigt die 0-0 -Bande dieses Überganges, die sich zwischen 462 und 480 nm erstreckt. Zu beobachten sind wiederum P-, Q- und R-Zweig, wobei die Intensität des Q-Zweiges etwa doppelt so hoch ist wie die der beiden anderen ($I_Q > I_P \approx I_R$). Die Zuordnung des Spektrums erfolgte anhand präziser Literaturangaben (Ginter, 1971). Da im $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand keine Rotationsniveaus mit geraden Quantenzahlen vorkommen, fehlt jede zweite Linie im Spektrum. Aus diesem Grunde muß der obere Zustand des Q-Zweiges eine andere Totalsymmetrie besitzen als der des P- und R-Zweiges (die π^+ bzw. π^- - Komponente). Das höchste beobachtbare Rotationsniveau ist das mit der Quantenzahl 26 (im R-Zweig, 24 im P-Zweig, und 21 im Q-Zweig). Die starke Emission bei 471 nm wird durch den Übergang $4^3S \rightarrow 2^3P$ des Heliumatoms hervorgerufen. Die schwache Emission zwischen 460 und 470 nm (etwa um den Faktor 10 schwächer als die 0-0 -Bande) stellt die 1-1 -Bande dieses elektronischen Überganges dar, deren Intensitätsabfall in Einklang mit der Literatur steht (Lichten et al., 1974).

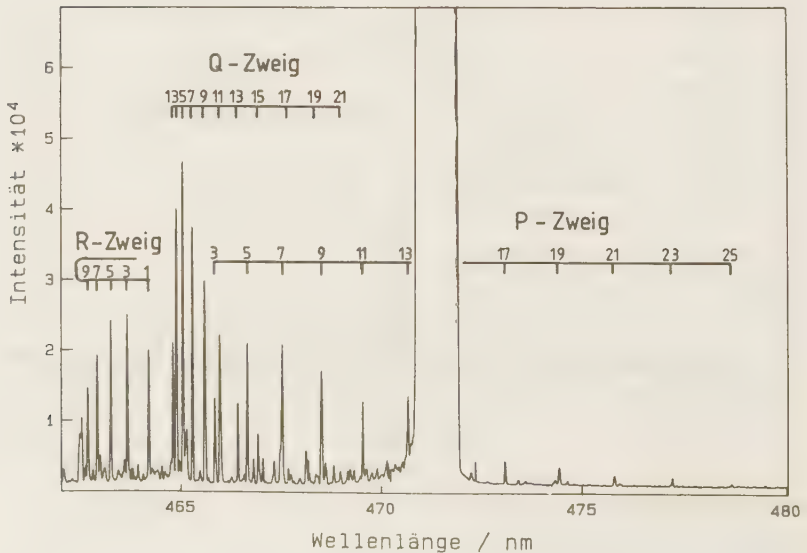


Abb. C-5: Spektrum der (0-0) -Bande von He_2 ($e^3\pi_u \rightarrow a^3\Sigma_u^+$)

C.2.1.3 Der Übergang $f^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow b^3\Pi_g$

Abb. C-6 gibt das Spektrum der 0-0 -Bande des He_2 ($(3d\sigma)f^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow (2p\pi)b^3\Pi_g$) - Überganges wieder. Die Bande erstreckt sich von 595 bis 620 nm. Beobachtbar sind der Q-Zweig, R-Zweig sowie ein durch Bahn-Entkoppelung sehr schwacher P-Zweig ($I_R > I_Q \gg I_P$). Die Zuordnung der Linien erfolgte nach Literaturangaben (Ginter, 1965). Der $f^3\Sigma_u^+$ -Zustand enthält keine Rotationsniveaus mit gerader Rotationsquantenzahl; aus diesem Grunde fehlt wieder jede zweite Linie im Spektrum. Das höchste beobachtbare Rotationsniveau ist im R-Zweig $N'=25$, im Q-Zweig $N'=21$ und im P-Zweig $N'=9$. Die im Bild nicht zugeordneten schwachen Emissionen werden zum einen hervorgerufen durch einige Linien des auslaufenden P-Zweiges der $f^3\Pi_u(v'=0) \leftrightarrow b^3\Pi_g(v''=0)$ -Bande sowie der (1-1)-Bande des $f^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow b^3\Pi_g$ -Überganges (Ginter, 1965).

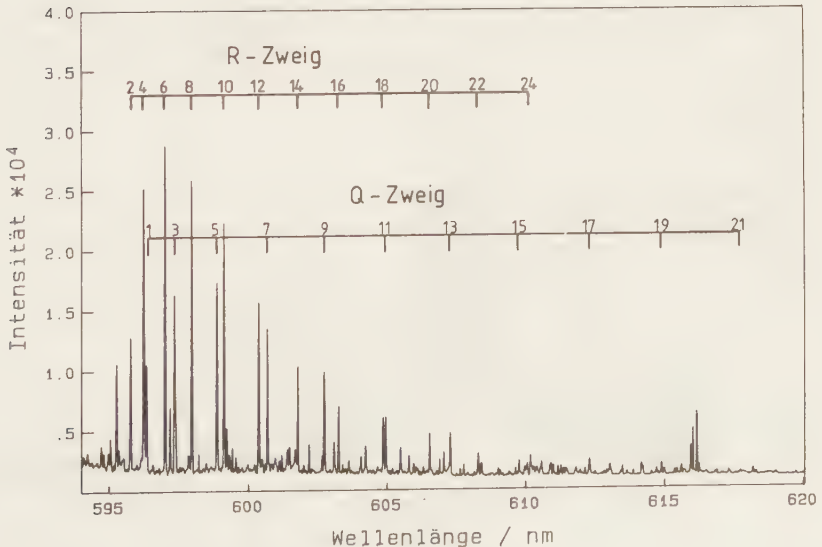


Abb. C-6: Spektrum der (0-0) -Bande von He_2 ($f^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow b^3\Pi_g$)

C.2.1.4 Der Übergang $f^3\pi_u \rightarrow b^3\pi_g$

Abb. C-7 zeigt das Spektrum der 0-0-Bande des He_2 ($(3d\pi)f^3\pi_u \rightarrow (2p\pi)b^3\pi_g$) - Überganges (576 bis 615 nm). Die Zuordnung erfolgte nach Literaturangaben (Ginter, 1965). Vom R-Zweig sind nur die Emissionen von Rotationsniveaus mit ungerader Rotationsquantenzahl zu beobachten. Der $^3\pi_u$ -Zustand zeichnet sich durch starke Bahn-Entkopplungseffekte aus, was sich auch in den sehr verschiedenen Rotationskonstanten der beiden Λ -Komponenten äußert: $B_0(^3\pi_u^+) = 9.403 \text{ cm}^{-1}$ und $B_0(^3\pi_u^-) = 6.576 \text{ cm}^{-1}$ (Ginter, 1966); $B_0(b^3\pi_g) = 7.312 \text{ cm}^{-1}$ (Ginter, 1965). Der R-Zweig der π^+ -Komponente ist daher gleichmäßig nach violett abschattiert, während der R-Zweig der π^- -Komponente einen Bandenkopf bei $N=10$ bildet und dann nach größeren Wellenlängen hin abfällt. Dieser liegt bei einer Wellenlänge von 586.376 nm, sodaß er bereits in die Flanke der sehr starken He^* -Emission ($3^3D \rightarrow 2^3P$) bei 587.724 nm fällt, die diesen Wellenlängenbereich komplett überlagert. Der Q-Zweig ist sehr schwach und wird ebenfalls von der He^* -Linie überdeckt. Der P-Zweig ist dagegen wieder in guter Intensität zu beobachten ($I_P > I_R \gg I_Q$). Die schwachen, nicht zugeordneten Emissionen stammen von der 1-1-Bande des $f^3\pi_u \rightarrow b^3\pi_g$ - Überganges (Ginter, 1965).

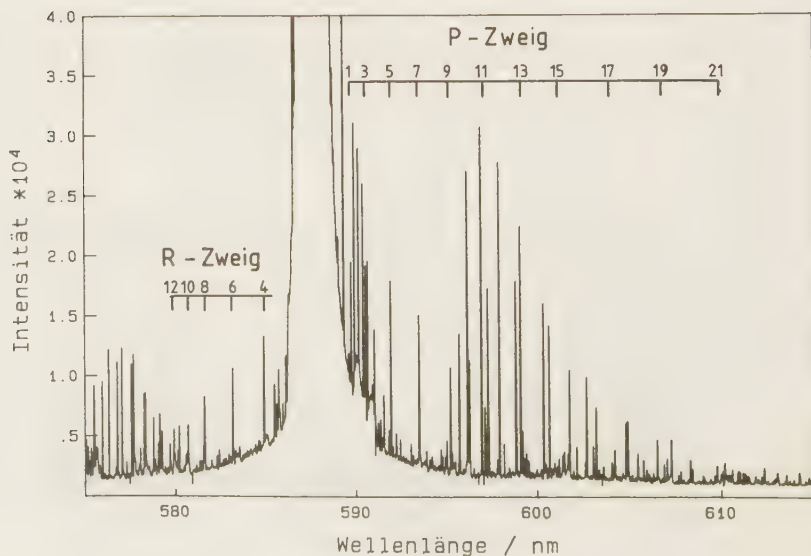


Abb. C-7: Spektrum der (0-0) -Bande von He_2 ($f^3\pi_u \rightarrow b^3\pi_g$)

C.2.1.5 Der Übergang $f^3\Delta_u \rightarrow b^3\pi_g$

Die 0-0 -Bande des He_2 ($(3d\delta)f^3\Delta_g \rightarrow (2p\pi)b^3\pi_g$) - Überganges wird in Abb. C-8 gezeigt. Sie erstreckt sich von 562 bis 580 nm. Die Zuordnung geschah wie bisher auch nach Literaturangaben (Ginter, 1965). Die beiden Λ -Komponenten des $^3\Delta$ - Zustandes besitzen ähnlich wie im $f^3\pi_u$ - Zustand, wenn auch in geringerem Maße, voneinander verschiedene Rotationskonstanten, was sich im R-Zweig in der unterschiedlich verlaufenden Rotationsprogression äußert. Die Intensitäten des Q- und R-Zweiges sind ähnlich, wogegen der P-Zweig nur etwa die halbe Intensität aufweist ($I_R \approx I_Q > I_P$). Der P-Zweig wird überlagert von Emissionslinien des auslaufenden R-Zweiges der $f^3\pi_u(v'=0) \rightarrow b^3\pi_g(v'=0)$ -Bande, sowie der 1-1 - Bande des $f^3\Delta_u \rightarrow b^3\pi_g$ -Übergangs.

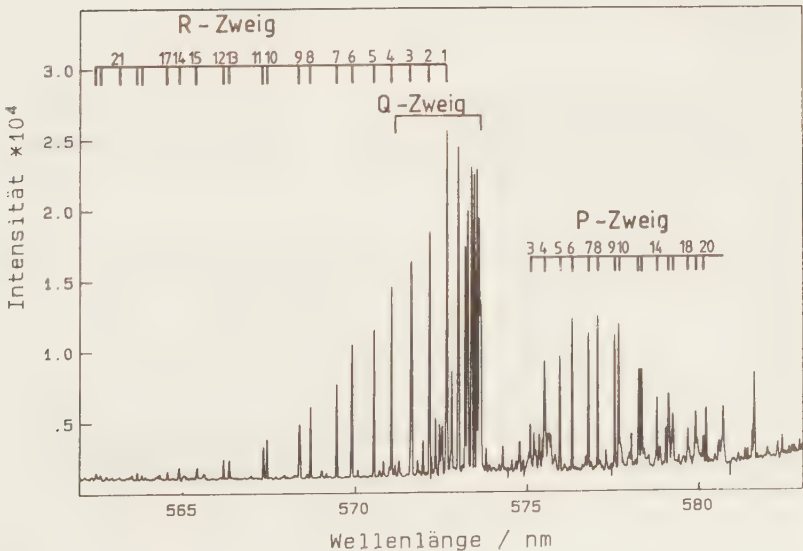


Abb. C-8: Spektrum der (0-0) -Bande von He_2 ($f^3\Delta_u \rightarrow b^3\pi_g$)

C.2.2 Auswertung der Intensitäten der He₂-Spektren

Die Intensität einer einzelnen Rotationslinie wird theoretisch beschrieben durch (Kovács, 1969):

$$\text{He}_2^-(v', J') \rightarrow \text{He}_2^-(v'', J'') + h\nu$$

$$I(v', J', v'', J'') = N^*(v', J') hc \tilde{\nu} A(v', J', v'', J'') \quad (\text{C-2})$$

Dabei bedeuten I die Intensität der Emissionslinie, N^* die Bevölkerung im angeregten Niveau und A der Einsteinkoeffizient der Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission. Ersetzt man diese Symbole durch ihre physikalischen Ausdrücke, so erhält man

$$I(v', J', v'', J'') = \frac{64\pi^4 c \tilde{\nu}^4}{3(2J+1)} N^*(v', J') |R_{e1}|^2 q(v', v'') s(J', J'') \quad (\text{C-3})$$

$|R_{e1}|$ ist das elektronische Übergangsmoment, $q(v', v'')$ der sog. Franck-Condon-Faktor, der das Übergangsmoment der Vibration beschreibt. Das Rotationsübergangsmoment wird durch den Hönl-London-Faktor $s(J', J'')$ ausgedrückt.

Beschränkt man sich auf die Beschreibung einer reinen Rotationsbande innerhalb eines vorgegebenen elektronischen und vibronischen Überganges, so erhält man unter Zugrundelegung einer Boltzmannverteilung:

$$I(J', J'') = c_0 \tilde{\nu}^4 N_{v', v''} c s(J', J'') \exp(-F(J') hc/kT) \quad (\text{C-4})$$

$$\text{mit } c_0 = \frac{64\pi^4 c^2}{3 Q_{e1} Q_{vib} Q_{rot}} |R_{e1}|^2 q(v', v'') \quad (\text{C-5})$$

Q_{e1} , Q_{vib} und Q_{rot} sind die Zustandssummen der jeweiligen Übergänge. Für Intensitätsbestimmungen durch Photonenzählung erhält man schließlich:

$$\ln \left(\frac{N_{hy}(J', J'')}{\tilde{\nu}^3 s(J', J'')} \right) = \ln (c_0 N_{v', v''}) - \frac{hc}{kT} F(J') \quad (\text{C-6})$$

$N_{hV}(J', J'')$ ist hierin direkt die Intensität der jeweiligen Rotationslinie, $\tilde{\nu}$ ihre Energie (cm^{-1}) und $s(J', J'')$ der Hönl-London-Faktor. Zur Bestimmung der Rotationsverteilung wurden die Meßdaten gemäß (C-6) graphisch und durch eine lineare Regression ausgewertet. Der Idealfall einer Boltzmannverteilung sollte dann einen linearen Verlauf besitzen. Einen wesentlichen Einfluß hierauf hat der Hönl-London-Faktor. Dieser kann für klar definierte Hund'sche Kopplungsfälle mit Hilfe der Ausdrücke von Kovács (Kovács, 1949; Kovács, 1969) exakt berechnet werden. Liegt dagegen eine Mischung der Hund'schen Kopplungsfälle b und d vor, so muß der Hönl-London-Faktor durch Anpassungsrechnungen bestimmt werden.

Die He_2 -Zustände $d^3\Sigma_u^+$ und $e^3\Pi_g$ können dem Hund'schen Fall b zugeordnet werden (Ginter, 1965), für deren Linienstärken Kovács (1969) folgende Ausdrücke angibt:

$$- d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g, \Lambda'=0, \Lambda''=1, \Delta\Lambda=-1$$

$$s_J^R = J'' \quad (\text{C-7})$$

$$s_J^Q = 2J''+1 \quad (\text{C-8})$$

$$s_J^P = J''+1 \quad (\text{C-9})$$

$$- e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+ \Lambda'=1, \Lambda''=0, \Delta\Lambda=+1$$

$$s_J^R = J''+2 \quad (\text{C-10})$$

$$s_J^Q = 2J''+1 \quad (\text{C-11})$$

$$s_J^P = J''-1 \quad (\text{C-12})$$

Die Ermittlung einer Rotationstemperatur erfolgte durch logarithmische Auftragung des Quotienten $N_{hV}(J', J'') / \tilde{\nu}^3 s(J', J'')$ gegen die Energie des beteiligten Rotationsniveaus im angeregten Zustand. Die Rotationsenergien wurden mit Hilfe gemessener Daten für B_v , D_v und H_v (Ginter, 1965; Ginter, 1971) durch ein Polynom dritten Grades berechnet. Für die Intensitäten wurden die Werte jeder Linie mit der spektralen Empfindlichkeit der optischen Anordnung (Kap. B-3) korrigiert. Die Intensitäten sind damit direkt vergleichbar.

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Auftragungen werden in Abb. C-9 und Abb. C-10 dargestellt.

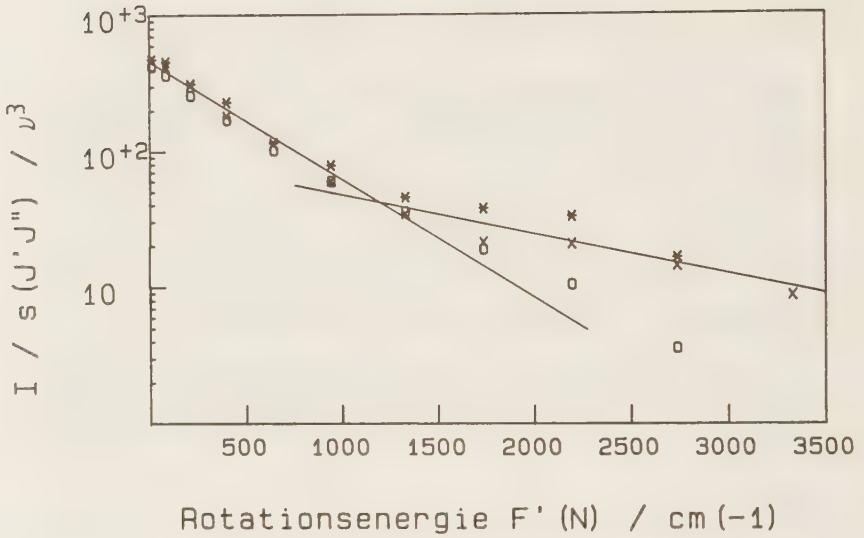


Abb. C-9: Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus des Zustandes $\text{He}_2 (d^3\Sigma_u^+)$ in Abhängigkeit von der Rotationsenergie aus der Emission $d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$ ($p(\text{He}) = 270 \text{ Pa}$; Mikrowellenleistung = 90 Watt).

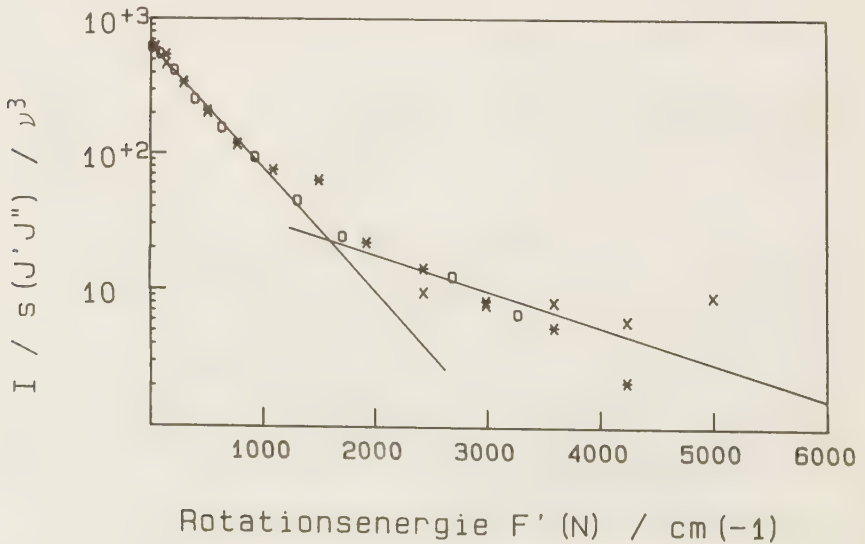


Abb. C-10: Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus des Zustandes $\text{He}_2 (e^3\Pi_g)$ in Abhängigkeit von der Rotationsenergie aus der Emission $e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ ($p(\text{He}) = 270 \text{ Pa}$; Mikrowellenleistung = 90 Watt).

In beiden Auftragungen lassen sich zwei lineare Bereiche unterscheiden:

- $J' = 1-13$ mit einer Rotationstemperatur von 803 ± 38 K ($d^3\Sigma_u^+$)
bzw. 758 ± 33 K ($e^3\Pi_g$)
- $J' > 13$ mit einer Rotationstemperatur von 3153 ± 410 K ($d^3\Sigma_u^+$)
bzw. 3853 ± 797 K ($e^3\Pi_g$)

Die Werte für den niedrigen Temperaturbereich liegen in der Nähe der Daten von Gauthier et al. (1976), die für He_2 im $e^3\Pi_g$ -Zustand, das in einer gepulsten Entladung erzeugt worden ist, einen Wert von 610 K gemessen haben. Emissionen von Rotationsniveaus $N' > 13$ wurden in der Arbeit von Gauthier et al. nicht beobachtet.

Entsprechende Bestimmungen der Rotationstemperatur für die He_2 -f-Zustände erwiesen sich als ungleich komplizierter. Aufgrund der starken Bahn-Entkopplung kommt es zu einem intermediären Hund'schen Fall b-d, für den zur Bestimmung der Linienstärken $s(J'J'')$ keine exakten Formel mehr angegeben werden kann (Kovács, 1949; Kovács, 1969). Vielmehr geht in diesem Fall der Parameter $\alpha = C/B$ ein, der anhand der Konstanten C den Übergang vom Hund'schen Fall b zum Fall d beschreibt. Die Kopplungskonstante C gibt die Stärke der Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls und der Molekülachse an; B ist die Rotationskonstante (Kovács, 1949). Die Konstante C wurde durch Anpassung an die Messungen bestimmt. Das dazu angewandte Verfahren soll in kommenden Abschnitt beschrieben werden.

Bestimmung der Linienstärken für die He₂-f-Zustände

Das Verfahren soll exemplarisch für den Übergang $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$ gezeigt werden; es gilt in analoger Form für die übrigen $f \rightarrow b$ -Übergänge. Kovács (1969) gibt für die Linienstärken im intermediären Kopplungsfall b-d folgende Ausdrücke an:

$$P(N) = \frac{3(N-1)(N+1)}{N C_{\Sigma}(N-1)} (N u_{\Sigma}^{+(N-1)} + (N-2) u_{\Sigma}^{-(N-1)} - u_{\Sigma}^{+(N-1)} u_{\Sigma}^{-(N-1)})^2 \quad (C-13)$$

$$Q(N) = \frac{3(2N+1)}{N(N+1) C_{\Sigma}(N)} (N(N+1) u_{\Sigma}^{+(N)} - (N-1)(N+1)(N+2) u_{\Sigma}^{-(N)} + u_{\Sigma}^{+(N)} u_{\Sigma}^{-(N)})^2 \quad (C-14)$$

$$R(N) = \frac{3N(N+2)}{(N+1) C_{\Sigma}(N+1)} ((N+1) u_{\Sigma}^{+(N+1)} + (N+3) u_{\Sigma}^{-(N+1)} + u_{\Sigma}^{+(N+1)} u_{\Sigma}^{-(N+1)})^2 \quad (C-15)$$

Dabei bedeuten:

$$u_{\Sigma}^{+(N)} = u_1(N) + 3/2(\alpha-2) \quad (C-16)$$

$$u_1(N) = 3/2(\alpha(\alpha-4) + (2N+1)^2)^{1/2} \quad (C-17)$$

Die Linienstärken $P(N)$, $Q(N)$ und $R(N)$ sind somit nur abhängig von der Rotationsquantenzahl N des unteren Zustandes und der (vorerst unbekannten) Konstanten α . Diese muß jetzt durch Anpassung an die Messungen bestimmt werden. Dazu werden sämtliche Emissionen von einem gemeinsamen oberen Niveau zusammengefaßt. Man erhält dabei:

$$\frac{I(J'J'')}{\sum_{J''} I(J'J'')} = \frac{s(J'J'')}{\sum_{J''} s(J'J'')} \quad \text{mit} \quad (C-18)$$

$$\sum_{J''} s(J'J'') = P(N') + Q(N') + R(N') \\ = P(N''+1) + Q(N'') + R(N''-1) \quad (C-19)$$

Für jeden Rotationszweig einer Bande werden jetzt die relativen Intensitäten in folgender Weise gebildet:

$$I_{\text{rel.}}^P = \frac{P(N''+1)}{P(N''+1) + Q(N'') + R(N''-1)} \quad (\text{C-20})$$

$$I_{\text{rel.}}^Q = \frac{Q(N'')}{P(N''+1) + Q(N'') + R(N''-1)} \quad (\text{C-21})$$

$$I_{\text{rel.}}^R = \frac{R(N''-1)}{P(N''+1) + Q(N'') + R(N''-1)} \quad (\text{C-22})$$

Die theoretischen Werte werden mit Hilfe von (C-13) bis (C-15) für einen bestimmten Wert von α und für die beobachteten Werte von N' berechnet. Dies sind im Übergang $f^3\Sigma^- \rightarrow b^3\Pi$ alle ungeraden Rotationsquantenzahlen $N' = 3-21$. In einem Rechenprogramm werden die Quadrate der Differenzen $I_{\text{rel.}}^{P,Q,R(\text{ber.})} - I_{\text{rel.}}^{P,Q,R(\text{gem.})}$ für jedes beobachtete Linienpaar (der P-Zweig war zu schwach und konnte nicht beobachtet werden; $P(N'')=0$) bestimmt und aufsummiert:

$$\text{RMS} = \sum_{J''} (I_{\text{rel.}}^{P,Q,R(\text{ber.})} - I_{\text{rel.}}^{P,Q,R(\text{gem.})})^2 \quad (\text{C-23})$$

$$\text{rms} = \text{RMS}/n \quad (\text{C-24})$$

Dieser Vorgang wird nun solange für verschiedene Werte von α wiederholt, bis der Wert von RMS minimal wird. Mit diesen fehlerminimierten α -Werten werden dann die Hönl-London-Faktoren für die He_2 -f-Übergänge berechnet. Tab. C-2 gibt eine Übersicht über die nach diesem Verfahren berechneten Daten für α . Mit Hilfe der Rotationskonstanten (nach Ginter, 1966) wurden die Kopplungskonstanten für die Stärke der Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls und der Molekülachse bestimmt. Da für den Δ^+ und den Δ^- -Zustand keine getrennten Rotationskonstanten zur Verfügung stehen, wurden die beiden Werte für α gemittelt und mit der mittleren Rotationskonstante von 7.555 cm^{-1} multipliziert. Die rms-Werte in dieser Tabelle geben den mittleren Fehler zwischen den nach der Anpassung gerechneten und den gemessenen relativen Linienstärken wieder (s. Abb. C-11).

Tab. C-2: Aus den Rotationslinienintensitäten berechnete Konstanten für die Bahn-Molekülachsenkopplung der He₂ f-Zustände

Zustand	α	C/cm ⁻¹	Linien	rms	Bemerkung
$f^3\Sigma_u^+$	29	201	10	0.023	nur Q- und R-Zweig
$f^3\Pi_u^+$	-	-	-	-	keine Rotations-Linien im R-Zweig mit ungerader Quantenzahl; kein Q-Zweig
$f^3\Pi_u^-$	33	217	10	0.185	nur P- und R-Zweig
$f^3\Delta_u^+$	33	223	5	0.020	P/Q/R-Zweig (N=ungerade)
$f^3\Delta_u^-$	26	223	5	0.009	P/Q/R-Zweig (N=gerade)

Für die Bestimmung eines α -Wertes der Λ^+ -Komponente des Π_u -Zustandes konnten keine geeigneten Linienpaare oder -tripel gefunden werden, da der Q-Zweig nicht beobachtet werden konnte und Linien mit ungerader Rotationsquantenzahl im R-Zweig fehlten. Die Bestimmung der Hönl-London-Faktoren wurden daher mit dem gleichen α -Wert wie für die Λ^- -Komponente durchgeführt (33).

Abb. C-11 gibt einen Überblick über die berechneten und gemessenen relativen Linienstärken für die He₂ ($f^3\Sigma$, $f^3\Pi$, $f^3\Delta \rightarrow b^3\Pi$)-Übergänge. Zum Vergleich stehen analoge Berechnungen von Kovács (Kovács et al., 1949; Kovács, 1969) für die 4d Termkomplexe des He₂-Moleküls. Dieser gibt mittlere α -Werte von 11.28 cm (Λ^+) und 11.32 cm (Λ^-) an. Als Bezug für diese Berechnungen standen relative alte Messungen (Fujioka, 1930) zur Verfügung. Abb. C-12 zeigt die Rotationsverteilung des He₂ ($f^3\Delta_u$, $v'=0$)-Zustandes, die mit dem eben geschilderten Verfahren zur Berechnung der Linienstärken ermittelt worden ist. Sie steht beispielhaft für alle f-Zustände, die hier nicht im einzelnen gezeigt werden sollen. Die Rotationsverteilung gibt ebenfalls -wie schon im d- und e-Zustand- die Überlagerung eines Hoch- und Tieftemperaturbereiches wieder. Tab. C-3 stellt die Rotationsverteilungen aller gemessenen He₂-Zustände anhand ihrer Rotationstemperaturen einander gegenüber. Diese resultieren aus einer linearen Regression, die als Fehler die einfache Standardabweichung liefert.

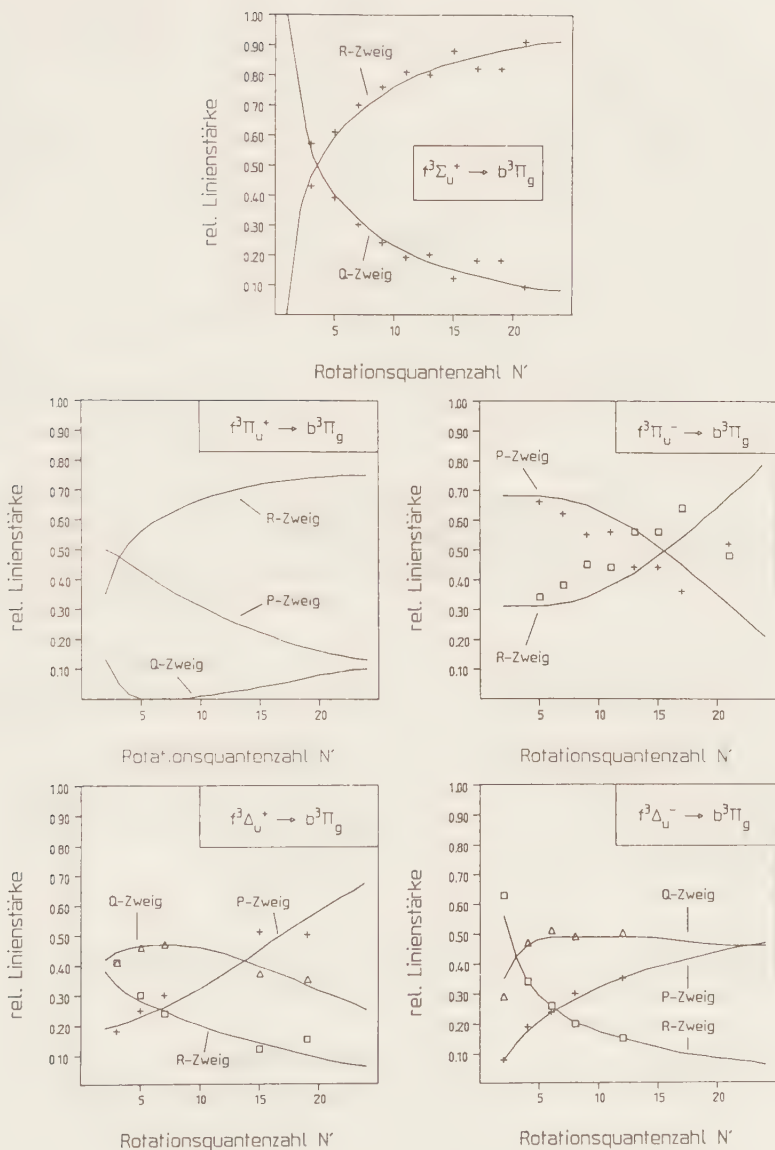
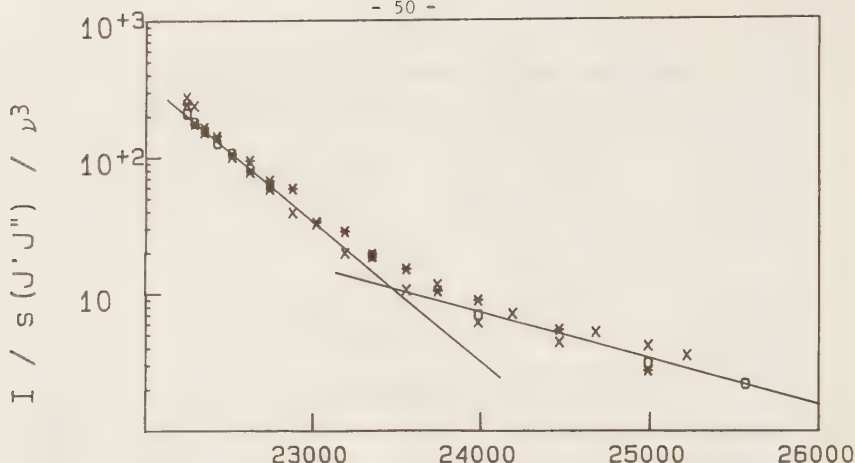


Abb. C-11: Relative Intensitäten für die einzelnen Rotationszweige der Übergänge He_2 ($f^3\Sigma$, $^3\Pi$, $^3\Delta$) $\rightarrow$ $b^3\Pi_g$. Die ausgezogenen Kurven geben die nach der Anpassung berechneten Linienstärken wieder.



Rotationsenergie $F' (N) / \text{cm}(-1)$

Abb. C-12: Relative Besetzungsdichte der Rotationsniveaus des Zustandes $\text{He}_2 (f^3\Delta_u)$ in Abhängigkeit von der Rotationsenergie aus der Emission $f^3\Delta_u \rightarrow b^3\Pi_g$ ($p(\text{He}) = 270 \text{ Pa}$; Mikrowellenleistung = 90 Watt).

Die Daten für den $f^3\Pi_u$ -Zustand sind wahrscheinlich unsicherer, als es die Standardabweichung vermuten läßt. Das liegt daran, daß die Meßwerte der Λ^+ -Komponente mit dem α -Wert der Λ^- -Komponente gerechnet wurden (s.o.), was zu großen Diskrepanzen in der berechneten Rotationsverteilung führt. So ist der angegebene Wert von 1070 K ein Mittelwert aus 731 K der Λ^- -Komponente, deren Daten aus der Anpassung der experimentellen Werte stammen, und 1409 K der Λ^+ -Komponente des $f^3\Pi_u$ -Zustandes.

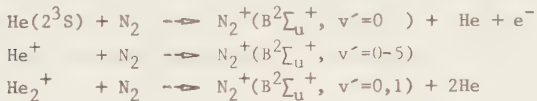
Tab. C-3: Rotationstemperaturen einiger He_2 - Zustände im Schwingungsniveau $v' = 0$

Zustand	Rotationstemperatur / K	
	Tiefemperaturbereich	Hochtemperaturbereich
$d^3\Sigma_u^+$	803 ± 38	3153 ± 410
$e^3\Pi_g$	758 ± 33	3853 ± 797
$f^3\Sigma_u^+$	702 ± 20	1608 ± 100
$f^3\Pi_u$	1070 ± 60	33367 ± 24544
$f^3\Delta_u$	658 ± 17	1783 ± 145

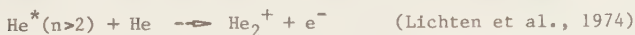
C.3 Bildungsmechanismen für molekulares Helium

Schon seit langem ist die Existenz von langlebigen, aktiven atomaren und molekularen Heliumteilchen in Entladungen bekannt (Phelps, 1955). Mögliche Spezies in dem in dieser Arbeit untersuchten Druckbereich sind He (2^1S), He (2^3S), He^+ und He_2^+ (Collins et al., 1964; Piper et al., 1975; Taieb, 1977). Es hat verschiedene Ansätze gegeben, die relativen Konzentrationen dieser Teilchen zu bestimmen. Collins und Robertson (1964) geben die Konzentration von He (2^1S) um eine Größenordnung niedriger an als die von He (2^3S), da He(2^1S) durch superelastische Stöße mit Elektronen sehr schnell in He(2^3S) umgewandelt werden soll, wobei die Überschußenergie durch die Elektronen aufgenommen wird. Diese Autoren geben unter typischen Bedingungen einer CW-Mikrowellenentladung (Elektronendichte $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, Elektronentemperatur 2000 - 4000 K) den Reaktionsquerschnitt dieses Prozesses mit 10^{-14} cm^2 an, was dazu führen würde, daß die anfängliche He(2^1S)-Konzentration innerhalb eines Bruchteils einer Mikrosekunde die stationäre Konzentration von weniger als 1/10 der He(2^3S)-Konzentration besitzen würde.

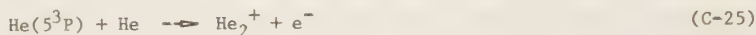
Tsuji et al. (1980) benutzten die Emission des $N_2^+(B-X)$ -Systems als Monitorreaktion für die Konzentrationsbestimmung der Heliumteilchen:



Diese Autoren finden das überraschende Resultat, daß mit steigendem Helium-Druck die He^+ -Konzentration wächst und bei 1.5 Torr (200 Pa) etwa der He(2^3S)-Konzentration nahekommmt. Bei größeren Drucken gewinnt auch He_2^+ an Bedeutung, dessen Konzentration bei 2 Torr (270 Pa) noch etwa 50 bis 100-mal niedriger als die He^+ -Konzentration ist. Dies steht auch in Einklang mit den Untersuchungen von Collins et al. (1964), die finden, daß bei Drucken von 4000 Pa (30 Torr) das molekulare Helium-Ion den Hauptanteil zur Stoßanregung des O_2 in den $b^4\Sigma_g^-$ - Zustand trägt. Molekülonen werden sehr schnell durch assoziative Ionisations-Stoßprozesse gebildet:



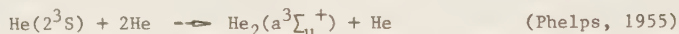
Collins et al. (1972a, 1972b) haben als Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



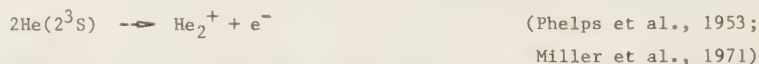
einen Wert von $8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Bei höheren Drucken gewinnt dann die drei-Teilchen-Reaktion



an Bedeutung (Phelps, 1955; Oskam et al., 1963; Beaty et al., 1965). Ebenso erscheint die direkte Bildung von He_2^*



in dem untersuchten Niederdruckbereich von keinerlei Bedeutung. Interessant, gerade bei hohen $\text{He}(2^3\text{S})$ -Konzentrationen, ist die Reaktion

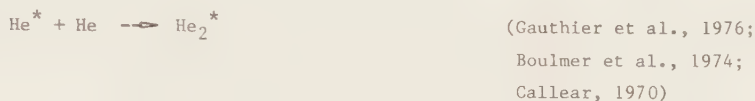


deren Geschwindigkeitskonstante mit $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr hoch ist (Miller et al., 1971). Die Molekülionen können bei ihrer weiteren Bewegung durch die Entladungszone wieder mit Elektronen rekombinieren. In Bereichen, wo die Elektronendichte noch hoch ist, die Elektronentemperatur aber durch elastische Stöße mit neutralen Teilchen abgekühlt ist, kann der Rekombinationsprozeß durch ein zweites Elektron stabilisiert werden (Lichten et al., 1974):

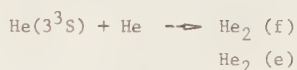


Die Rekombinationsrate für diese Reaktion wird mit $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Berlande et al., 1970). Dieser Prozeß scheint auch in der vorliegenden Arbeit verantwortlich für die Bildung der He_2 (d,e,f)-Zustände zu sein. Einhergehend mit der für diese Reaktion geforderten niedrigen Elektronentemperatur erscheint die gemessene Rotationsverteilung ($N=0-13$) mit einer charakteristischen Verteilungstemperatur von 700 K als plausibles Indiz.

Analog zu der Bildung von He_2^+ gemäß (C-25) schlagen andere Autoren eine direkte Assoziationsbildung von He_2^* vor:



Denkbar wären z.B.:



Dieser sehr schnelle Prozeß (s.o.) würde auch den Hochtemperaturanteil der gemessenen Rotationsverteilung von ca. 3000 K beschreiben, da er direkt im Zentrum der Entladung mit einer Elektronentemperatur von 2000-4000 K (s.o.) abläuft.

Angeregte He_2 -Zustände haben eine sehr kurze Strahlungslebensdauer ($\text{He}_2(\text{e}^3\Pi_g)$ von 16 ns; Gauthier et al., 1976), sie werden durch Strahlungsprozesse letztendlich auf den metastabilen $\text{He}_2(\text{a}^3\Sigma_u^+)$ -Zustand entvölkert. Das Abklingverhalten von $\text{He}_2(\text{a}^3\Sigma_u^+)$ -Molekülen und $\text{He}(2^3\text{S})$ -Atomen wurde von Ludlum et al. (1968) untersucht, die für $\text{He}_2(\text{a}^3\Sigma_u^+)$ bei einem Druck von 2000 Pa (15.5 Torr) eine Löschrage von 87 s^{-1} ermittelten, was einer Lebensdauer von 11 ms entspricht. Die Lebensdauer für ein isoliertes Molekül wird mit mindestens 100 ms angegeben (Keto et al., 1972).

D Mikrowellenentladungen mit Wasserstoffgemischen

Molekularer Wasserstoff besitzt ein hohes Ionisierungspotential (124418 cm^{-1} , Herzberg, 1969). Der höchste bisher beobachtete Zustand des neutralen Wasserstoffs ($D'' \text{ } ^1\Pi_u$) hat einen T_e -Wert von 121211 cm^{-1} (D_2 : 121227 cm^{-1}). Daher sind mit den hochliegenden Zuständen auch noch recht große elektronische Energien von Edelgasatomen als Stoßpartner (Neon und Argon) abfangbar, ohne daß der Stoß sofort zu einer Ionisierung des Wasserstoffs führt. Dies kann allerdings für angeregte Helium-Zustände nicht mehr gewährleistet werden. Abbildung D-1 gibt einen Überblick über die Lage einzelner elektronischer Niveaus der Edelgase Helium, Neon und Argon verglichen mit der Lage von H_2 -Potentialkurven, die auf die Nullpunktsenergie des untersten Schwingungsniveaus im H_2 -Grundzustand bezogen sind.

Zur Beobachtung wurde der $B^1\Sigma_u^+$ - Zustand ausgewählt, der anhand der starken Lyman-Banden - Emission im VUV sehr gut beobachtet werden kann. Dieser Zustand stellt neben dem $C^1\Pi_u$ - Zustand gleichsam ein Auffangbecken für alle strahlenden Übergänge höherer elektronisch angeregter Zustände des Wasserstoff-Moleküls dar, ehe der Grundzustand wieder erreicht wird. Die hohen Niveaus besitzen in der Regel eine kurze Lebensdauer (Tab. D-1), die im Nanosekundenbereich liegt, was bedeutet, daß sie nahezu sofort nach ihrer Bildung durch spontane Emission (z.B. zum $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand) wieder verschwinden. Durch die Beobachtung der Bevölkerung der Schwingungsniveaus des B-Zustandes erhält man so einen Überblick über eine mögliche Bevölkerung der höheren Zustände.

Tab. D-1: Lebensdauern elektronisch angeregter Wasserstoffzustände.

Zustand	v	Lebensdauer / ns	Literaturstelle
$B^1\Sigma_u^+$	3-7	0.8	Smith und Chevalier, 1972
	8-11	1.0	Smith und Chevalier, 1972
$C^1\Pi_u$	3-8	0.6	Hesser, 1968
$E, F^1\Sigma_g^+$	1	1144	Glass-Maujeau et al., 1983
$G, K^1\Sigma_g^+$	1	76	Glass-Maujeau et al., 1983
$I^1\Pi_g$	0	38	van der Linde und Dalby, 1972

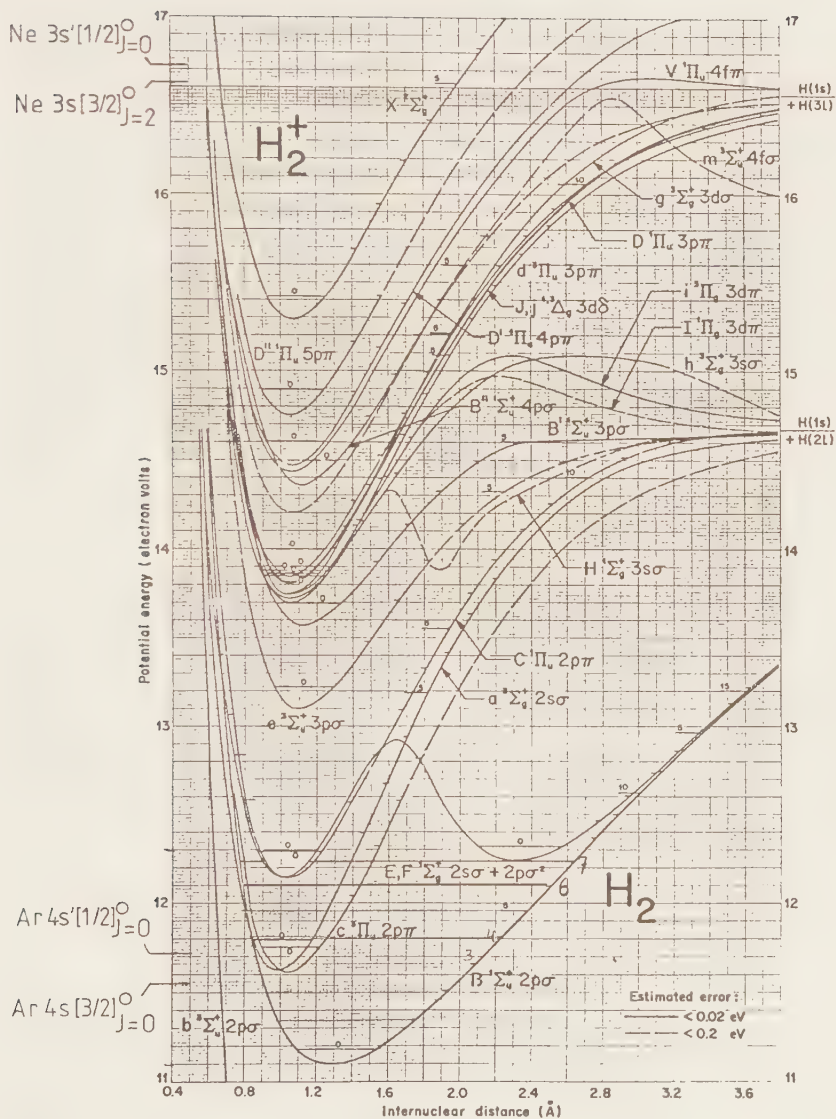


Abb. D-1: Potentialkurven für H_2 (nach Sharp, 1971). Eingezeichnet sind weiterhin die elektronischen Energien der metastabilen Zustände von Neon und Argon. Die metastabilen Zustände von Helium liegen bei 19,8 eV (2^3S) und bei 20,6 eV (2^1S).

Besonders aufschlußreich sollten Messungen sein, aus denen auf die Bevölkerung der Schwingungsniveaus des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes geschlossen werden kann. Nach Rechnungen von Römelt et al. (1978, 1979) besteht eine starke Wechselwirkung zwischen Helium und Wasserstoff im $E^1\Sigma_g^+$ -Zustand. Diese Wechselwirkung soll ausschlaggebend für die große Löschkonstante der Löschung des $HD\ B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes im Schwingungsniveau $v'=3$ sein (Akins et al., 1970; Fink et al., 1972a). Demnach ergibt der kollineare Stoß eine starke vermiedene Kurvenkreuzung zwischen den $He\ (1^1S) + H_2(B^1\Sigma_u^+)$ und $He(1^1S) + H_2(E^1\Sigma_g^+)$ Zuständen. Es ist außerdem zu erwarten, daß diese Wechselwirkung umso stärker ist, je geringer der Unterschied zwischen den wechselwirkenden Energieniveaus ist. Die energetischen Verhältnisse der $H_2\ (B^1\Sigma_u^+)$ und $H_2\ (E,F^1\Sigma_g^+)$ -Zustände sind in Abb. D-1 hervorgehoben. Das innere Potentialminimum dieses Doppelminimum-Zustandes trägt die Bezeichnung **E**, der äußere die Bezeichnung **F**. Wie die Abbildung zeigt, ist ab dem sechsten Schwingungsniveau des B-Zustandes mit einer starken Wechselwirkung zu rechnen, da sich ab dort die Energien beider Zustände überlappen.

Die aus der Anregung mit Argon erzeugten Spektren stellen eine Besonderheit dar. Wie Abbildung D-1 zeigt, reicht die elektronische Energie der Argonatome aus, um direkt den Wasserstoff im $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand zu bilden. In diesem Fall ist das Aussehen der Spektren nicht mehr von der Boltzmann-Verteilung der Rotationsenergie bestimmt, sondern vielmehr von der Größe der Resonanzdefekte zwischen der Energie des anregenden Argonatoms und dem gebildeten Wasserstoffzustand (Takezawa et al., 1966, 1967; Wilkinson, 1968; Fink et al., 1972a, 1972b).

D.1 Experimentelle Bedingungen

Die Untersuchungen wurden mit der horizontal angeordneten Zelle (Abb. B-2) durchgeführt, wobei der Abstand zwischen dem Mikrowellenresonator und dem seitlichen Einlaß etwa 8 cm betrug. Die Ausdehnung der Mikrowellenentladung betrug im größten Fall (Ar) 4 cm nach beiden Seiten, sodaß der Abstand zwischen dem Ende der Entladungszone und dem seitlichen Einlaß mindestens 4 cm groß war.

Die optimalen Gasdrucke wurden aus druckabhängigen Intensitätsmessungen bestimmt (Kapitel D.2):

Wasserstoff:	2.7 Pa
Helium	: 160 Pa
Neon	: 80 Pa
Argon	: 107 Pa .

Die Lyman-Banden von Wasserstoff und Deuterium wurden im Wellenlängenbereich von 110 bis 170 nm registriert (Kapitel D.2), wobei als Anregungspartner entweder Helium, Neon oder Argon diente. Zum Vergleich wurden die Meßreihen so durchgeführt, daß der Wasserstoff zum einen getrennt und zum anderen zusammen mit dem Edelgas in die Zelle geleitet wurde. Außerdem wurden auch reine Wasserstoff-Spektren ohne Zusatzgas (bei einem Druck von 94 Pa) gemessen. Tabelle D-2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Meßreihen.

Zum besseren Verständnis des Anregungsprozesses wurden Messungen bei 203 und 293 K unternommen, die insbesondere die Rolle der Photoanregung in Konkurrenz zur Stoßanregung klären, was im Rahmen der bisher durchgeführten (s.o.) Arbeiten nicht oder nur schlecht möglich war. Diese Problematik wird in Kapitel D.5 ausführlich behandelt. Die Einstellung der Temperatur geschah mit einem Kryostaten (Kap. B), der die Endtemperatur auf ca. 1 Grad halten konnte. Tabelle D-3 zeigt die Besetzung der Vibrationsniveaus von Wasserstoff und Deuterium des elektronischen Grundzustandes bei 293 K und 203 K.

Tab. D-2: Übersicht über die Meßreihen, die mit Wasserstoff wie auch mit Deuterium durchgeführt wurden.

	293 K		203 K	
	zusammen	getrennt	zusammen	getrennt
Helium	X	X	X	X
Neon	X	X	-	-
Argon	X	X	X	X
Wasserstoff	X	-	-	-

Tab. D-3: Besetzung der Rotationsniveaus von H_2 und D_2 im elektronischen Grundzustand bei 293 K und 203 K unter Berücksichtigung der ortho-/para-Wichtung. Das Grundschnwingungsniveau ist in allen Fällen zu nahezu 100 % besetzt. Die Besetzungen der höheren Schnwingungsniveaus ist um einen Faktor von mindestens $7.5 \cdot 10^{-7}$ (D_2) kleiner.

J	Wasserstoff		Deuterium	
	293 K	203 K	293 K	203 K
0	0.1315	0.1839	0.1854	0.2623
1	0.6617	0.7149	0.2074	0.2575
2	0.1155	0.0747	0.3850	0.3687
3	0.0866	0.0261	0.1123	0.0729
4	0.0038	0.0004	0.0904	0.0351
5	0.0008	0.0	0.0130	0.0026
6	0.0	0.0	0.0055	0.0005
7			0.0004	0.0
8			0.0001	0.0
9			0.0	0.0

D.2 Beschreibung der Spektren

Das mit der vorhandenen Apparatur (Kapitel B) beobachtbare Spektrum der Lyman-Banden des Wasserstoffs ($B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) erstreckt sich von 115 bis ca. 170 nm (Abb. D-3 bis D-6). Die Zuordnung der Emissionen geschah, soweit es die Auflösung des Monochromators zuließ, anhand von Literaturangaben: für H_2 nach Howe und Herzberg (1959), für D_2 nach Bredohl und Herzberg (1973). Aus den Literaturwerten wurden mit Hilfe der in Kapitel B beschriebenen Programme Strichdiagramme der Spektren auf einem Plotter erzeugt, die durch Anlegen an die gemessenen und ausgezeichneten Spektren eine Zuordnung der Linien ermöglichten.

Das höchste beobachtbare Schnwingungsniveau der Wasserstoff-Spektren war das mit der Quantenzahl 9, höhere Vibrationsübergänge konnten nicht mit Sicherheit gefunden werden. Die Zuordnung der Linien wurde durch die starke gegenseitige Überlappung erschwert, die durch den Monochromator nicht weiter verringert werden konnte. Das Auflösungsvermögen betrug bei einer Spaltbreite von 50 μm ca. 0.08 nm (Abb. B-4).

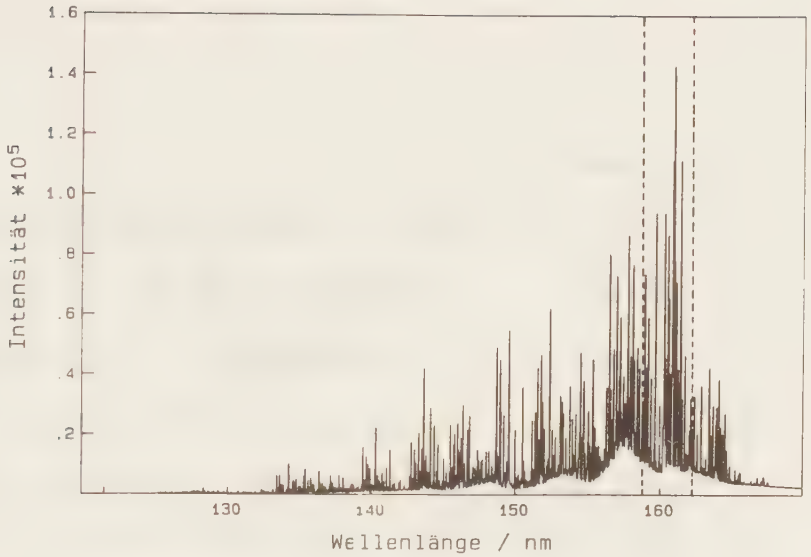


Abb. D-2: Lyman-Banden -Emission von Wasserstoff aus der Anregung mit Neon. Der Wasserstoff wurde getrennt in die Zelle eingeleitet. Gasdrucke: 80 Pa (Ne) und 2.7 Pa (H_2).

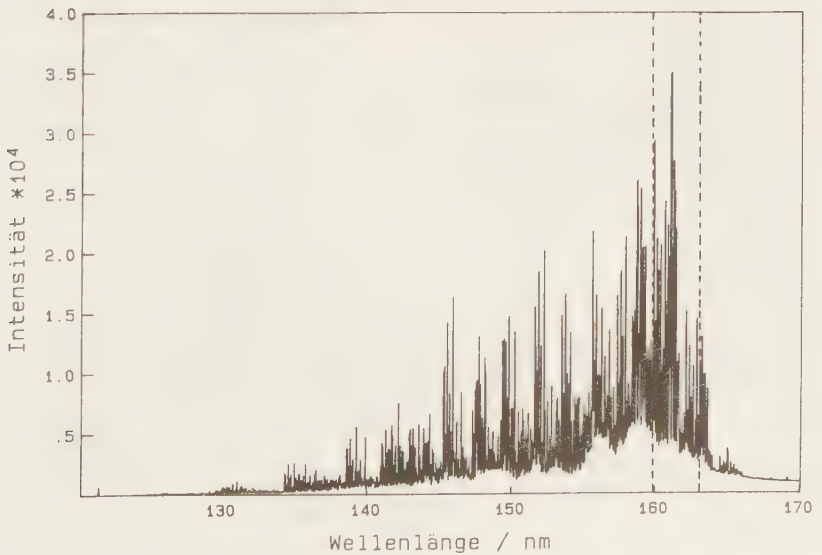


Abb. D-3: Lyman-Banden -Emission von Deuterium aus der Anregung mit Neon. Das Deuterium wurde getrennt in die Zelle eingeleitet. Gasdrucke: 80 Pa (Ne) und 2.7 Pa (D_2).

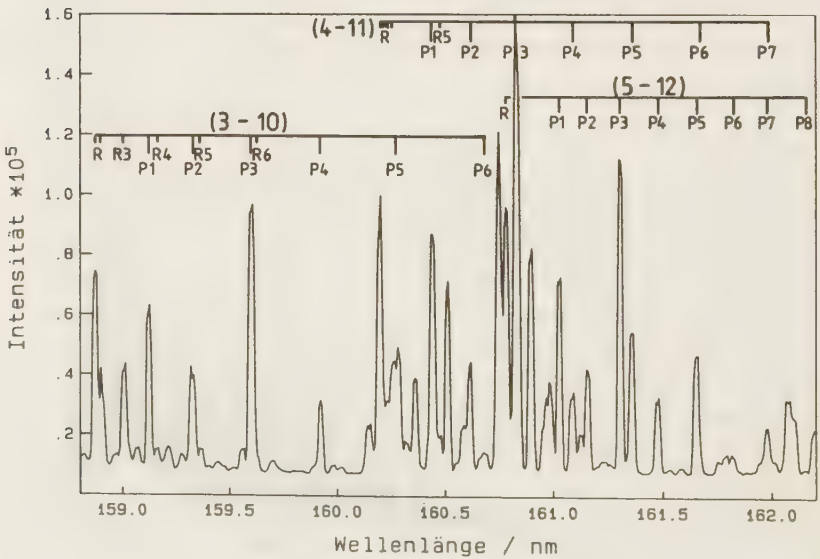
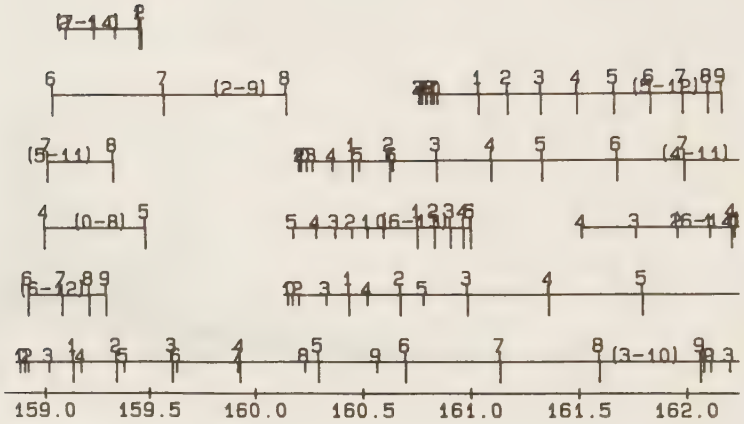


Abb. D-4: Ausschnitt aus dem Wasserstoff-Spektrum in Abb. D-2 (dort gestrichelt eingezeichnet). Zum Vergleich ist oben das für diesen Bereich gültige Strichspektrum eingezeichnet.

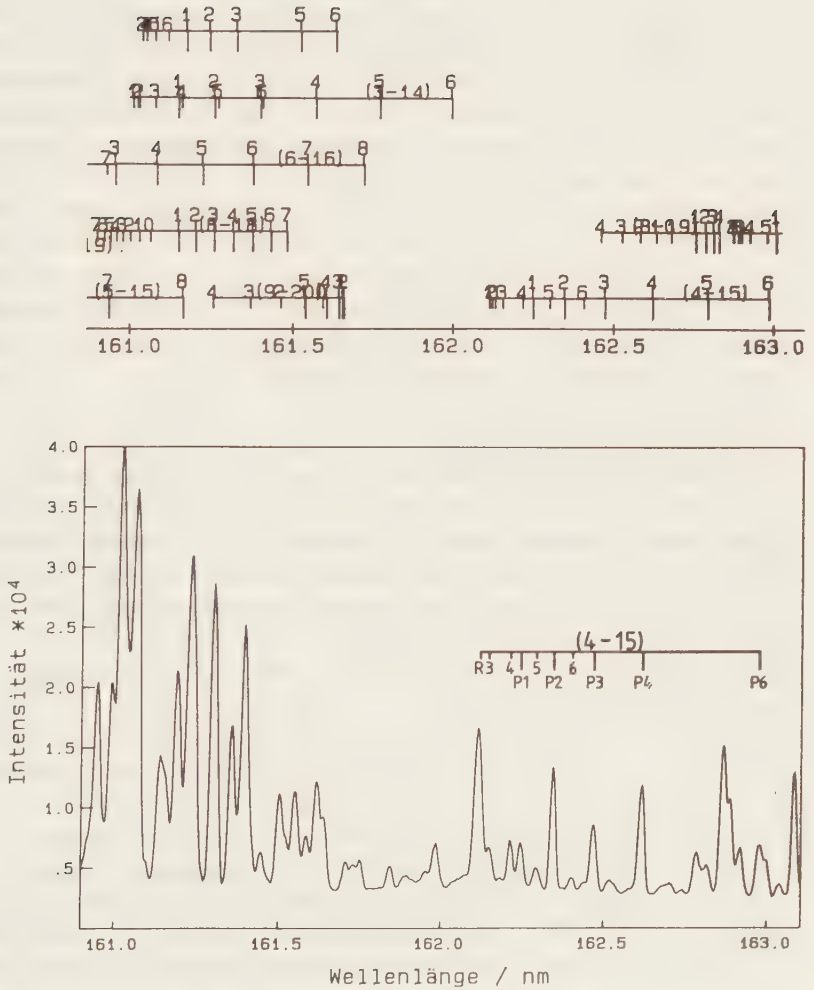


Abb. D-5: Ausschnitt aus dem Deuterium-Spektrum in Abb. D-3 (dort gestrichelt eingezeichnet). Zum Vergleich ist oben das für diesen Bereich gültige Strichspektrum eingezeichnet.

Aufgrund der sehr großen Rotationskonstanten (B_e für H_2 : 60.864 cm^{-1} im $X^1\Sigma_g^+$ - Grundzustand und 20.035 cm^{-1} im $B^1\Sigma_u^+$ - Zustand; Howe und Herzberg, 1959) lassen sich bei niedrigen Rotationstemperaturen nicht sehr viele Rotationsniveaus beobachten; die Grenze lag in der Regel bei $J'=7$ bis 8. Für die mit Deuterium erhaltenen Spektren gelten ähnliche Bedingungen: $v_{\max}=9$, $J_{\max}=7$. Die Rotationskonstanten für Deuterium sind etwa zweimal kleiner als die für Wasserstoff, weshalb die Rotationslinien hier noch wesentlich enger liegen und so eine eindeutige Zuordnung von Linien sehr erschweren. Die Abbildungen D-2 und D-3 zeigen den gesamten Bereich der mit Wasserstoff und Deuterium erhaltenen Lyman-Banden. Ein Ausschnitt von etwa 3 nm Länge wird in den Abbildungen D-4 und D-5 geliefert. Als Beispiel sind die Spektren aus der Anregung mit Neon ausgewählt. Sie stehen stellvertretend für alle Spektren, die aus der Anregung mit Helium und Neon gewonnen wurden. Vom Aussehen her gleichen sie weitgehend den reinen Wasserstoff- bzw. Deuterium-Spektren. Völlig andersartig sind dagegen, wie zu erwarten ist, die Spektren aus der Anregung mit Argon. Diese werden getrennt in Kapitel D.5 behandelt.

Die Effizienz der Anregung wurde durch Integration (Aufsummieren der Intensitäten) mit Basislinienkorrektur des gesamten Spektrums ermittelt. Das Ergebnis über alle Meßreihen ist in Tabelle D-4 zusammengestellt. Ein herausragendes Ergebnis stellt die offenbar sehr effiziente Anregung durch Neon dar. Selbst bei einem geringen Wasserstoffpartialdruck von 1-3 Pa erreicht die Intensität des Spektrums nahezu die gleiche Intensität wie im Falle eines reinen H_2 -Spektrums bei einem 30 bis 60-mal höheren Wasserstoffdruck. Dieser Effekt ist bei H_2 wesentlich stärker ausgeprägt als bei D_2 .

Anders als für Helium und Neon nimmt die Intensität des Spektrums nicht oder kaum ab, wenn der Wasserstoff durch den Seiteneinlaß in die Zelle geführt wird. Eine Rückdiffusion in die Reaktionszone kann für diese Erscheinung ausgeschlossen werden. Unter den gegebenen Druckverhältnissen kann die Diffusion von H_2 oder D_2 mit etwa 30 bis 40 m/s angesetzt werden. Dem steht eine entgegengesetzt wirkende Gasströmung von ca. 1000 m/s entgegen. Das bedeutet, daß eine Anregung des Wasserstoffs in einer Entfernung von mindestens 4 cm vom Rand der Entladungszone (bzw. 8 cm vom Kern der Entladung) im Stoß nur von solchen Teilchen geschehen kann, die eine Mindestlebensdauer von ca. 0.1 ms besitzen. Dazu zählen fast nur die metastabilen Edelgasatome (z.B. $He\ 2^3S$) oder Edelgase in solchen Zuständen, deren Lebensdauer durch Resonanzeinfang künstlich

Tab D-4: Integrierte relative Gesamtintensitäten der Lyman-Banden von H_2 und D_2 . Die Angaben sind auf das Spektrum mit der niedrigsten Gesamtintensität ($D_2 + Ar$, getrennt, 203 K) bezogen.

	293 K		203 K	
	zusammen	getrennt	zusammen	getrennt
Wasserstoff				
Helium	198	5	1419	29
Neon	966	903	-	-
Argon	287	3	910	2
Wasserstoff	1097	-	-	-
Deuterium				
Helium	57	4	1405	57
Neon	130	123	-	-
Argon	169	2	672	1
Deuterium	330	-	-	-

verlängert wird (z.B. $He\ 2^1S$, Stuhl et al.; Payne et al., 1975). Eine andere Alternative stellt eine optische Anregung durch die beiden starken Resonanzlinien (54 nm und 58 nm) dar. Eine Entscheidung zugunsten eines der beiden Wege kann hier nicht getroffen werden.

Andererseits zeigen die Untersuchungen, daß für die Anregung durch Argon und Helium der Anteil der optischen Anregung nicht größer als etwa 1 % ist und daß ein wesentlicher Teil der H_2/D_2 -Zustände durch Stöße angeregt werden muß.

Ein weiterer auffallender Gesichtspunkt ist die Intensitätszunahme bei der tieferen Temperatur um den Faktor 5 (H_2) bis 30 (D_2) für die Spektren, bei denen der Wasserstoff zusammen mit dem Edelgas durch die Mikrowellenentladung geleitet wurde. Diese Steigerung ist bei weitem größer, als es die Zunahme der Teilchenzahldichte bei 203 K (Faktor 1.4) erwarten ließe. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann bis zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden.

Der Anteil der Dissoziation durch Kollision ist sehr gering, wie ein Vergleich mit der Intensität des Übergangs $H(2s \rightarrow 1s)$; Lyman- α -Linie) bei 121 nm zeigt, die in allen Fällen zu beobachten ist. Tabelle D-5 gibt einen Überblick über die relativen Intensitäten der Lyman- α -Linie für alle Meßreihen. Den Vergleich mit den Intensitätsangaben für die integrierten Spektren erhält man durch Multiplikation der Werte aus Tabelle D-4 mit dem Faktor 46865. Der Dissoziationsanteil steigt erwartungsgemäß mit der Masse des Stoßpartners an, allerdings nicht proportional zur Massenzunahme. So ist die Intensität der Lyman- α -Linie bei den Argon-Spektren ($Ar + H_2$) etwa doppelt so hoch wie für die Helium-Spektren.

Tab D-5: Relative Intensitäten der Lyman- α -Linie von Wasserstoff und Deuterium. Die Angaben sind auf die Messung mit der niedrigsten Intensität ($D_2 + He$, getrennt, 203 K) bezogen.

	293 K		203 K	
	zusammen	getrennt	zusammen	getrennt
Wasserstoff				
Helium	73	6	78	4
Neon	98	10	-	-
Argon	135	116	159	17
Wasserstoff	26	-	-	-
Deuterium				
Helium	26	2	23	1
Neon	29	2	-	-
Argon	31	10	22	2
Deuterium	22	-	-	-

D.3 Druckabhängigkeit der H_2 - Spektren

Zur Bestimmung der optimalen Gasdrucke mit größtmöglicher Intensität der Wasserstoff-Spektren wurden druckabhängige Messungen bei Raumtemperatur unternommen:

- in Abhängigkeit vom Edelgasdruck bei konstantem Wasserstoffdruck,
- in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck bei konstantem Edelgasdruck.

Zur Messung wurden drei nahe beieinander liegende und gut zu beobachtende Schwingungsübergänge herangezogen und die Intensitäten der erkennbaren Rotationslinien gemessen:

$v'=3 \rightarrow v''=10$:	R3, R4, R5 / P1, P2, P3, P4,	P7, P8
$v'=4 \rightarrow v''=12$:	R1 / P1, P3, P4, P5, P6, P7	
$v'=5 \rightarrow v''=12$:	P1, P2, P3, P4, P5, P6,	P9

Die Druckabhängigkeiten der einzelnen Schwingungs- und Rotationsniveaus sind nicht signifikant voneinander verschieden. Aus diesem Grunde enthalten die Abbildungen D-6 und D-7 beispielhaft die Druckabhängigkeit für das Schwingungsniveau $v'=4$. Die Werte für jeden Punkt wurden durch

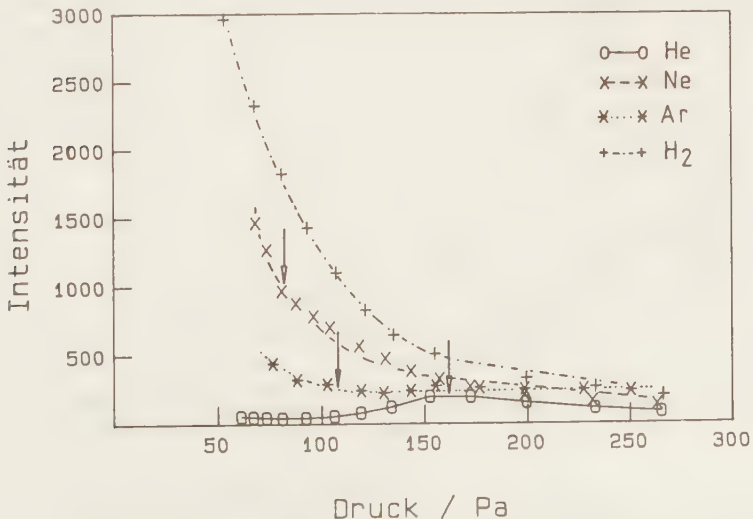


Abb D-6: Abhängigkeit der Intensität der Emissionen vom Niveau H_2 ($B^1\Sigma_u^+$, $v'=4$) vom Edelgasdruck bei konstantem Wasserstoffdruck (2.7 Pa)

Aufsummierung der Intensitäten aller beobachteten Rotationslinien des Übergangs 4-12 unter Berücksichtigung der Wichtung durch den Hönl-London-Faktor und das ortho-/para-Verhältnis ermittelt.

Wie Abbildung D-6 zeigt, nimmt die Bevölkerung des Wasserstoffs mit steigendem Edelgasdruck gleichmäßig ab und erreicht bei Drucken größer als 270 Pa ein etwa gleichbleibendes Niveau. Eine Ausnahme bildet die Anregung durch Helium, bei der die Bevölkerung ein Maximum bei ca. 160 Pa erreicht und danach ebenfalls abfällt. Dieses Verhalten ließe sich durch eine Zunahme der Konzentration an reaktiven Spezies wie He_2 oder He_2^+ (siehe Kapitel C) erklären, die in diesem Druckbereich Bedeutung erlangen. In Abbildung D-6 sind diejenigen Drücke markiert, die für die Meßreihen verwendet wurden: He (160 Pa), Ne (80 Pa), Ar (106 Pa) und H_2 (106 Pa). Die Messungen mit reinen Wasserstoffentladungen mußten bei einem höheren Druck wünschenswert durchgeführt werden, da die Entladung bei Drucken niedriger als 100 Pa nicht mehr stabil brannte.

Abbildung D-7 zeigt die Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck bei konstantem Edelgasdruck an. Auch in diesem Fall verläuft die Kurve für die Anregung durch Helium über ein Maximum bei ca. 7 Pa, die übrigen Kurven fallen fast monoton mit steigendem Wasserstoffpartialdruck.

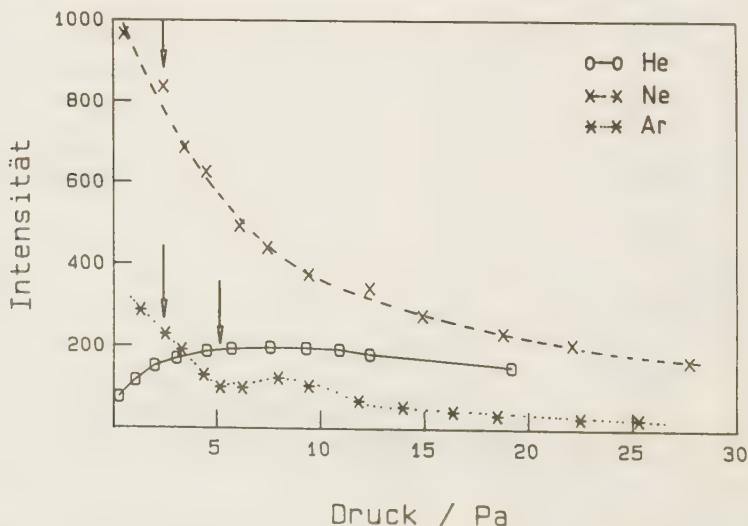


Abb D-7: Abhängigkeit der Intensität der Emissionen vom Niveau H_2 ($B^1\Sigma_u^+$, $v=4$) vom Wasserstoffdruck bei konstantem Edelgasdruck: He (160 Pa), Ne (80 Pa), Ar (106 Pa).

D.4 Intensitätsverteilung der Lyman-Banden

Dieses Kapitel beschreibt die Intensitätsverteilung innerhalb der beobachteten Vibrationsbanden. Aus der Intensitätsverteilung werden die Rotationstemperatur als Näherungsbeschreibung der relativen Besetzung der Rotationsniveaus innerhalb eines Schwingungsniveaus und die Gesamtbevölkerung des jeweiligen Vibrationsniveaus berechnet. Die direkte energetische Nähe des $E, F \ 1\Sigma_g^+$ Zustandes sollte sich hier auch auf die Bevölkerung des $B \ 1\Sigma_u^+$ -Zustandes auswirken.

D.4.1 Auswerteverfahren und beobachtete Übergänge

In diesem Kapitel werden die Daten aus der Anregung mit Helium, Neon und reinem Wasserstoff bzw. Deuterium miteinander verglichen. Die Messungen für Gemische mit Argon sind getrennt in Kap. D.5 behandelt. Zur Kontrolle wurden sämtliche Messungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 203 K durchgeführt, was allerdings keinerlei Einfluß auf die relative Bevölkerung der Vibrations- und Rotationsniveaus hatte. Dies gilt insbesondere auch für die Spektren, die mit getrenntem Wasserstoffeinlaß gemessen wurden. Der Grund dafür liegt vermutlich in der hohen Überschußenergie der Stoßpartner (Helium oder Neon), gegen die die kinetische Energie eines Teilchens ein sehr unbedeutender Beitrag ist.

Zur Auswertung wurden diejenigen Banden herangezogen, für die die meisten nicht überlagerten Rotationslinien beobachtet werden konnten. Dies sind für Wasserstoff die Übergänge 0-5, 1-7, 2-10, 3-10, 4-12, 5-12, 6-12, 7-7, und 9-11. Übergänge vom Schwingungsniveau $v'=8$ konnten wegen zu großer Überlagerung durch andere Linien nicht einwandfrei identifiziert werden und fehlen deshalb an dieser Stelle. Übergänge von Schwingungsniveaus größer als 9 waren zu schwach bevölkert, als daß sie noch mit diesen Mitteln nachgewiesen werden konnten. Im Falle des Deuteriums wurden die Banden 0-6, 1-9, 2-10, 3-9, 4-11, 5-16 und 6-17 ausgewertet. Eine vollständige Liste aller zur Bearbeitung herangezogenen Emissionslinien ist im Anhang (A.2 bis A.5) zu finden.

Zur Bestimmung der Rotationstemperatur und der relativen Bevölkerung eines Schwingungsniveaus wurde jeweils eine Boltzmannverteilung zugrunde gelegt, wie sie Gleichung (C-4) wiedergibt. Mit Hilfe der Angaben für die Übergangswahrscheinlichkeiten (Allison und Dalgarno, 1970) lassen sich

aufgrund der Beziehung $N_{v',v''} = a_{v',v''} \cdot N_{v'}$ die Bevölkerungen der Schwingungsniveaus bestimmen:

$$\ln \left(\frac{N_{hy}(J', J'')}{\tilde{J}^3 s_{J', J''}} \right) = \ln \left(\frac{c_0 a_{v', v''} N_{v'}}{Q_{rot, v'}} \right) - F(J') \frac{hc}{kT_{rot}} \quad (D-1)$$

Durch lineare Regression der Bevölkerung in Abhängigkeit von der Rotationsenergie werden nach (D-1) aus der Steigung die Rotationstemperatur ermittelt. Mit dieser Temperatur wird die Rotationszustandssumme des betreffenden Schwingungsniveaus berechnet:

$$Q_{rot, v'} = \sum_{J'=0} (2J'+1) \cdot g \cdot \exp(-F(J')hc/kT) \quad (D-2)$$

Die Zustandssumme wird durch aufeinanderfolgende Addition der Summanden gebildet, die dann abgebrochen wird, wenn sich die neue von der bisherigen Summe um weniger als 0.01 % unterscheidet. Dies ist in der Regel nach etwa 12 bis 14 Summationsschritten der Fall. Der Faktor g berücksichtigt das statistische Gewicht für die Ortho- und Paramodifikation des Wasserstoffs. Aus dem Ordinatenabschnitt läßt sich jetzt das Produkt aus der absoluten Bevölkerung des Schwingungsniveaus und dem konstanten Faktor c_0 ermitteln:

$$N_{v'} c_0 = \frac{\exp(\text{Ord. Abschn.}) Q_{rot, v'}}{a_{v', v''}} \quad (D-3)$$

Dieser Faktor ist für alle Schwingungsniveaus konstant. Summiert man also sämtliche gemessenen Produkte $N_{v'} c_0$ auf, so kann man für jedes Schwingungsniveau eine relative Bevölkerung ermitteln:

$$N_{v', rel.} = \frac{N_{v'} c_0}{\sum N_{v'} c_0} \quad (D-4)$$

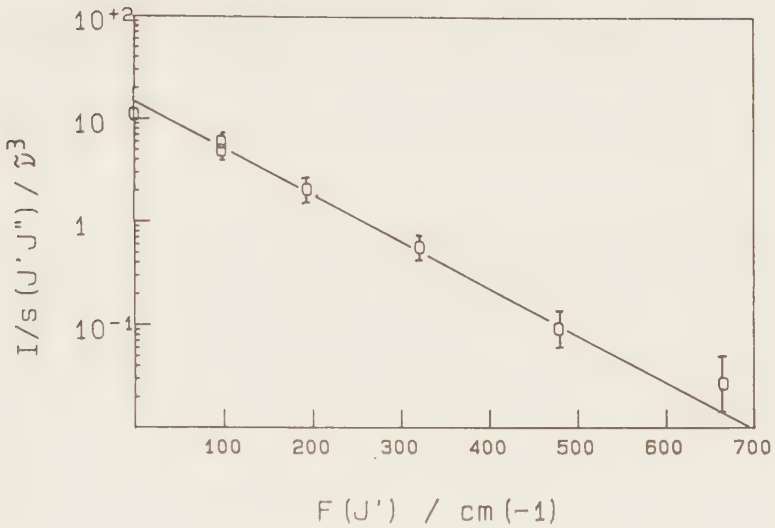


Abb D-8: Beispiel einer Boltzmann-Auftragung der Rotationsverteilung für Wasserstoff ($B^1\Sigma_u^+$, $v=4$) aus der Anregung mit Helium.

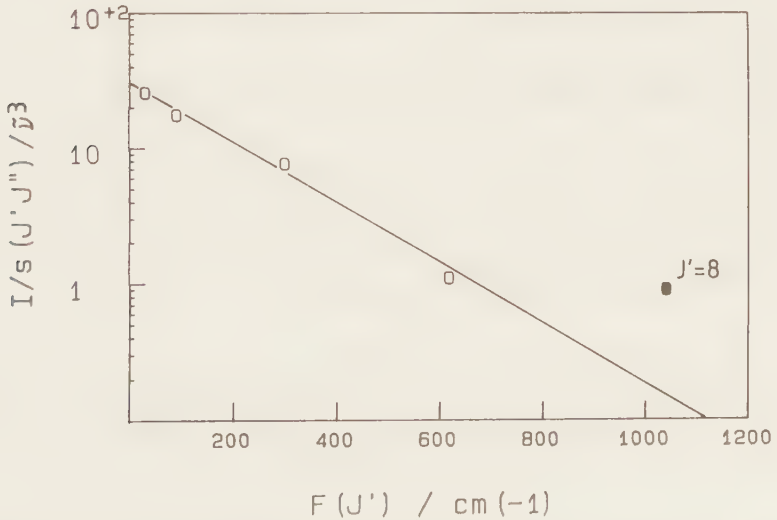


Abb. D-9: Boltzmann-Auftragung der Rotationsverteilung wie in Abb. D-8 für das Schwingungsniveau 6. Die Intensität der Linie P9 ($J'=8$) ist in allen Fällen überhöht.

Es liegt auf der Hand, daß die Güte dieser Werte sehr stark von der Streuung der Punkte um die Gerade abhängen. Abb. D-8 gibt ein typisches Beispiel einer Boltzmann-Auftragung mit Fehlergrenzen. Dem gegenüber fällt in allen Auftragungen für das sechste Schwingungsniveau die deutlich überhöhte Intensität der Rotationslinie vom achten Rotationsniveau (P9) auf (Abb. D-9).

Bei jeder Regression wurden die Standardabweichung und der Korrelationskoeffizient bestimmt. Dieser lag in der Regel bei etwa 0.99. Der schlechteste Wert war 0.90, der beste 0.9999. Aus der einfachen Standardabweichung konnten Fehlerintervalle ermittelt werden. So ließen sich die relativen Bevölkerungen auf besser als 15 % (schlechtester Wert hier 50 %, bester 6 %), die Rotationstemperaturen auf etwa 20 % (2 - 50 %) genau berechnen.

D.4.2 Relative Bevölkerung der Vibrationsniveaus von H_2 ($B^1\Sigma_u^+$)

Die relative Bevölkerung der einzelnen Schwingungsniveaus wurde aus der Bevölkerung des jeweiligen Niveaus, bezogen auf die Summe der Bevölkerungen aller beobachtbaren Niveaus, bestimmt (siehe Kap. D.4.1). Für H_2 sind dies die Schwingungsniveaus $v' = 0 - 7$ und 9. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Abb. D-10 dargestellt.

Die Messungen bei Raumtemperatur und 203 K zeigen keinerlei Bevölkerungsunterschiede. Dies ist, da der Anregungsprozeß aufgrund der sehr hohen Überschußenergie des Heliums und Neons (Abb. D-1) nicht temperaturabhängig sein dürfte, auch nicht zu erwarten.

Wie Abb. D-10 zeigt, besteht im Rahmen der eingezeichneten Fehlergrenzen kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Trägergasen Helium und Neon sowie einer reinen Wasserstoffentladung. Geht man einmal von der Wasserstoffentladung aus, so läßt dieses Ergebnis darauf schließen, daß

entweder der Wasserstoff hauptsächlich durch freie Elektronen angeregt wird oder der Anregungsprozeß beim Stoß mit angeregten Helium- oder Neon-Atomen dem Stoß mit Elektronen sehr ähnlich ist. Eine eindeutige Zuordnung zu einem dieser Prozesse ist im Rahmen dieser Messungen nicht möglich.

Wie der Vergleich zwischen Abb. D-10 und Abb. D-11 dagegen zeigt, ist es für die Verläufe der relativen Bevölkerung über alle Schwingungsniveaus durchaus von Bedeutung, ob der Wasserstoff mit dem Trägergas durch die Entladung oder getrennt in die Zelle eingeleitet wird. Ist der Wasserstoff noch dem Einfluß der Mikrowellenentladung ausgesetzt (Abb. D-10), so sind die einzelnen Schwingungsniveaus nahezu gleich bevölkert (bis auf $v=6$, dazu später). Im Falle einer getrennten Einleitung (Abb. D-11) verschiebt sich das Schwergewicht der Bevölkerung auf die unteren Niveaus. So ist das Schwingungsniveau 0 etwa 3-mal so stark bevölkert wie das mit der Schwingungsquantenzahl 7 oder 9. Einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den Trägergasen Neon und Helium gibt es wiederum nicht. Außerdem zeigt eine unterschiedliche Temperatur keinen Einfluß auf dieses Verhalten. Für völlig schwingungsrelaxierten Wasserstoff im $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand würde man erwarten, daß sich so gut wie alle Teilchen im Schwingungsniveau 0 befinden (99.999 %). Dies ist hier keineswegs der Fall. Demnach muß für die höheren Schwingungsniveaus eine sehr starke Quelle vorhanden sein, die schwächer ist, wenn der Wasserstoff nicht direkt in der Entladung angeregt wird. In dem Fall macht sich der Einfluß der Schwingungsrelaxation wieder stärker bemerkbar, sodaß die höheren Niveaus geringer bevölkert sind.

Wie sich in den Abbildungen D-10 und D-11 zeigt, ist das bevorzugt gebildete Schwingungsniveau offenbar das mit der Quantenzahl 6. Die Bevölkerung dieses Niveaus ist etwa fünfmal so hoch wie die der übrigen.

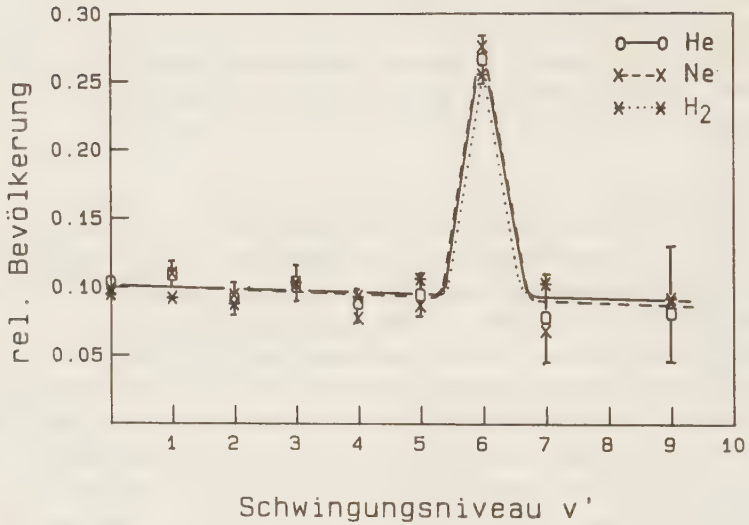


Abb. D-10: relative Bevölkerung der Schwingungsniveaus im H_2 (B $^1\Sigma_u^+$)-Zustand bei Einleitung des Wasserstoffs zusammen mit dem Trägergas durch die Mikrowellenanladung.

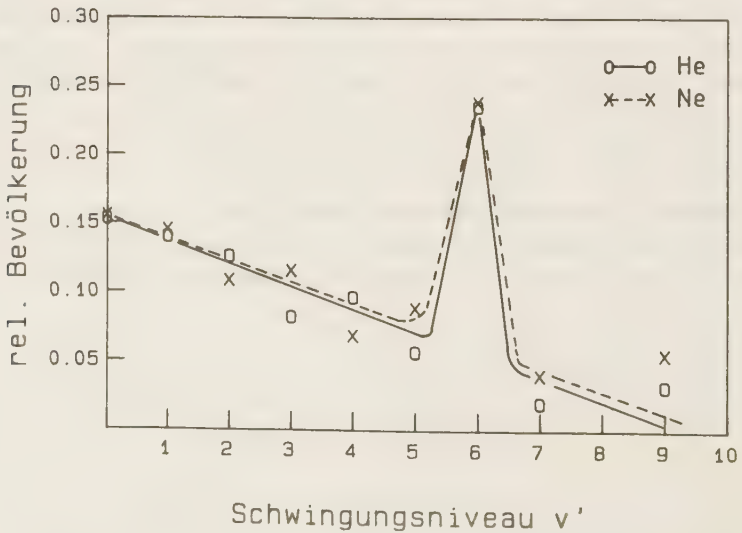


Abb. D-11: relative Bevölkerung der Schwingungsniveaus im H_2 (B $^1\Sigma_u^+$)-Zustand bei getrennter Einleitung des Wasserstoffs.

Aufgrund der energetischen Verhältnisse (Abb. D-1) erscheint es ausgeschlossen, daß der Wasserstoff direkt aus dem Grundzustand in den $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand angeregt wird. Vielmehr werden zunächst eine Reihe höher angeregter elektronischer Zustände gebildet, deren Emissionen im Spektralbereich zwischen 400 und 700 nm auch nachgewiesen werden können (Abb. D-12), die aber nicht im einzelnen zugeordnet wurden. Diese Zustände können entweder direkt oder durch Kaskadenprozesse in den $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand entvölkert werden. In der Literatur sind Übergänge von allen höheren Wasserstoff-Zuständen in den B-Zustand beschrieben (Richardson, 1934; Dieke, 1958). Die Wellenlänge ihrer O-O-Banden liegen zwischen:

$S^1\Delta_g$	$\rightarrow$	$B^1\Sigma_u^+$	363 nm
$E^1\Delta_g$	$\rightarrow$	$B^1\Sigma_u^+$	1116 nm

Eine besondere Rolle spielt offenbar der Doppelminimum-Zustand $E, F^1\Sigma_g^+$, dessen Potentialminima kurz oberhalb des sechsten Schwingungsniveaus des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes liegen (Abb. D-13). Legt man die experimentellen Daten von Dieke (1958) sowie Boye (1968) zugrunde, so liegt das linke Potentialminimum (E) 102 cm^{-1} oberhalb des dritten Rotationsniveaus

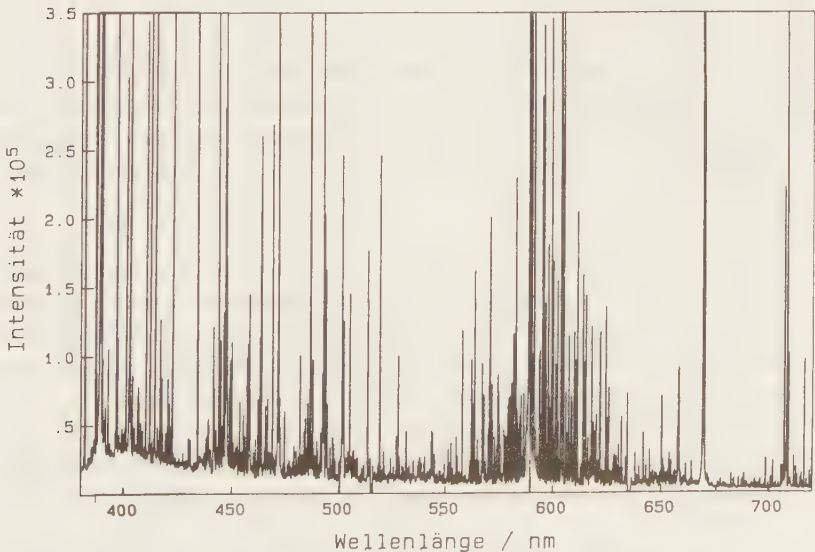


Abb. D-12: Das Wasserstoffspektrum zwischen 400 und 700 nm aus der Anregung mit Neon.

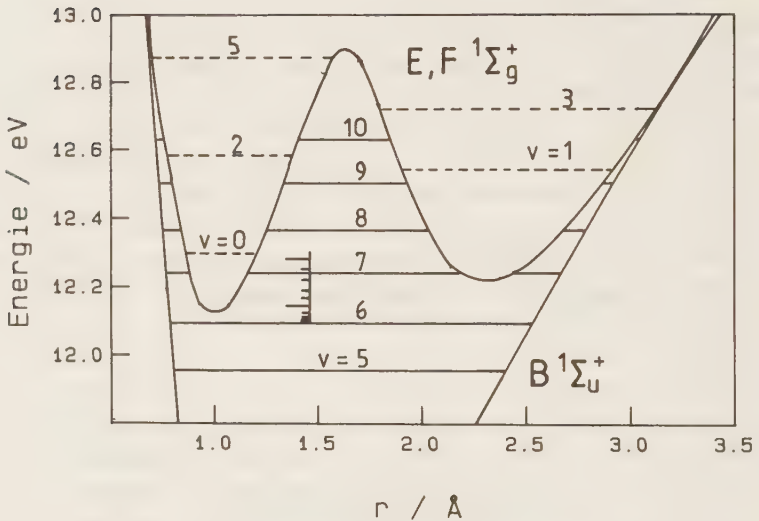


Abb. D-13: Ausschnitt aus dem Potentialkurvendiagramm für H_2 nach Daten von Dieke (1958) und Boye (1968) sowie Berechnungen von Kolos und Wolniewics (1968, 1969) und Spindler (1969).

des sechsten Schwingungsniveaus ($v'=6$, $J'=3$) und 48 cm^{-1} unterhalb des $v'=6$, $J'=7$ - Niveaus im $B \ 1\Sigma_u^+$ -Zustand. Das rechte Potentialminimum liegt dagegen etwa 800 cm^{-1} höher und damit 41 cm^{-1} unterhalb des $v'=7$, $J'=0$ -Niveaus des B-Zustandes. Denkbar wäre ebenfalls eine Beteiligung des $C \ 1\Pi_u$ -Zustandes, der etwa auf gleicher Höhe wie das linke Potentialminimum des E, F-Zustandes verläuft. Dem stehen mehrere Argumente entgegen:

Für Kaskadenprozesse, die letztlich zur Bevölkung des Grundzustandes führen, besitzen der C- und der B-Zustand die gleiche Bedeutung. Bei beiden handelt es sich um kurzlebige Zustände mit einer fast gleichen Strahlungslebensdauer (B: 0.8 ns , C: 0.6 ns ; Hesser, 1968), die über sehr starke Übergänge mit dem Grundzustand verbunden sind. Es ist daher unwahrscheinlich, daß der C-Zustand noch zusätzlich über eine elektronische Kopplung mit dem B-Zustand verbunden ist, deren Stärke vergleichbar der C-X -Emission sein muß, um überhaupt eine sichtbare Konkurrenz zu sein.

1978 und 1979 wurden Rechnungen von Römelt et al. veröffentlicht, die Hinweise zu Kopplungen zwischen dem B-Zustand und höher angeregten elektronischen Niveaus liefern. So wurden die Potentialflächen für die Sy-

steme $\text{He}(^1\text{S}) + \text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+)$, $\text{He}(^1\text{S}) + \text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+)$ und $\text{He}(^1\text{S}) + \text{H}_2(\text{E}, \text{F}^1\Sigma_g^+)$ in kollinearer und orthogonaler Anordnung gerechnet. Es zeigt sich, daß in der kollinearen Anordnung eine starke vermiedene Kurvenkreuzung zwischen dem B- und dem E,F-Zustand vorliegt und daß sogar noch der B'-Zustand in diesen Prozeß mit eingeschlossen ist. Eine genauere Betrachtung anhand der Matrixelemente für die nicht-adiabatische Kopplung der beteiligten Zustände liefert ein WW-Maximum bei 1.8 Å für die Kopplung der Potentialkurven $\text{He}+\text{H}_2(\text{B})$ und $\text{He}+\text{H}_2(\text{E}, \text{F})$, während die Kopplung zwischen den Zuständen B und B' relativ gering ist. Da die Form dieser Hochenergie-Oberflächen weitestgehend durch die Polarisierbarkeit des Wasserstoffs und nicht durch den Stoßpartner -hier Helium- bestimmt werden, sollten ähnliche Effekte auch durch andere Stoßpartner wie z.B. Neon oder Argon möglich sein (Römel't et al., 1979). So legen die Ergebnisse dieser Arbeit den Schluß nahe, daß die überproportional hohe Bevölkerung des sechsten Schwingungsniveaus des $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+)$ -Zustandes durch die starke Kopplung mit dem E,F-Zustand hervorgerufen wird.

Weitere Hinweise auf eine Störung einer normalen Besetzung werden durch die Messung der Rotationsverteilungen für die einzelnen Schwingungsniveaus des $\text{B}^1\Sigma_u^+$ -Zustandes gegeben. Abbildung D-14 zeigt das Ergebnis für die Anregung durch Helium und Neon sowie für eine reine Wasserstoffentladung. Die Rotationsverteilung bleibt im Rahmen der Fehlergrenzen unbeeinflusst durch das Trägergas. Außerdem spielt es keine Rolle, ob der Wasserstoff direkt durch die Mikrowellenentladung strömt oder durch den Seiteneinlaß in die Zelle geleitet wird. Eine Änderung der Badtemperatur (Abb. D-15) hat eine Erniedrigung der Rotationstemperatur der unteren Niveaus zur Folge.

Der Verlauf der Rotationstemperatur über alle gemessenen Schwingungsniveaus weist von $v=0$ bis $v=4$ eine fallende Tendenz auf, für größere Vibrationsquantenzahlen wieder eine steigende Tendenz. Die Rotationstemperatur des nullten Schwingungsniveaus gibt dabei mit etwa 350 - 400 K die relaxierte Verteilung des B-Zustandes wieder, die bei den hohen Quantenzahlen (ab $v=7$) wieder erreicht wird. Dazwischen liegt der tiefste Wert von etwa 150 K für das Schwingungsniveau $v=4$. Die gegenüber der Raumtemperatur etwas erhöhte Temperatur läßt sich durch eine Aufheizung durch die Mikrowellenentladung relativ leicht erklären. Dies ist dagegen für eine erniedrigte Temperatur nicht möglich. Eine Erklärung muß darin liegen, daß sich der Wasserstoff in diesen Schwingungsniveaus nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Dieses kann dann erreicht werden,

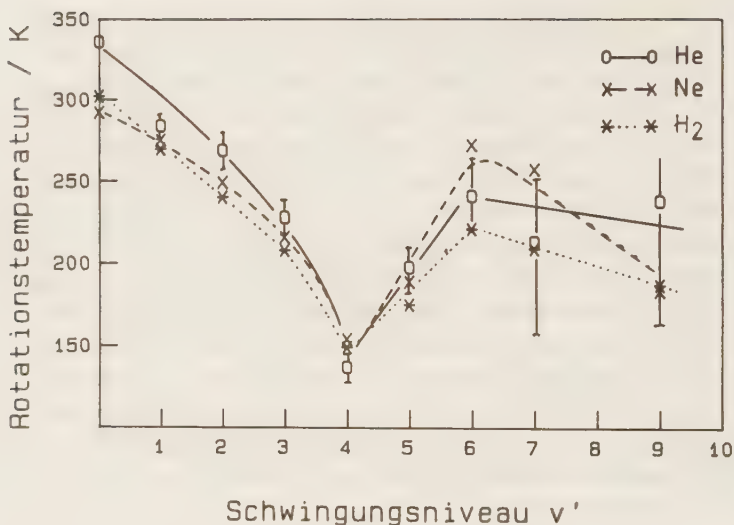


Abb. D-14: Rotationstemperaturen für die Schwingungsniveaus 0 bis 9 des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes bei Raumtemperatur. Der Wasserstoff wurde zusammen mit dem Trägergas durch die Entladung geleitet.

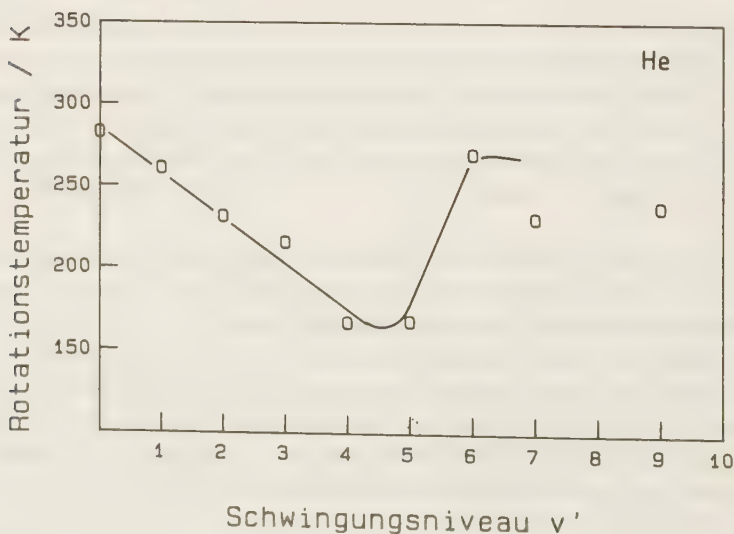


Abb. D-15: Rotationstemperaturen für die Schwingungsniveaus 0 bis 9 des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes bei 203 K. Der Wasserstoff wurde getrennt in die Zelle geleitet.

wenn das Teilchen innerhalb seiner Lebensdauer eine genügende Anzahl von Stößen erleidet, um die Verteilung der Rotationszustände der Temperatur anzupassen. Im Rahmen der hier vorliegenden Meßbedingungen ist das für den B-Zustand nicht der Fall. So beträgt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen etwa 10 ns. Daher spiegelt die gefundene Rotationsverteilung nicht die des B-Zustandes wieder, sondern die des Zustandes, aus dem sie entstanden ist. Dies muß ein Zustand mit einem größeren Abstand der Rotationsniveaus sein. Aus dem Verhältnis der Rotationstemperaturen 350 und 150 K läßt sich unter der Annahme eines starren Rotators bei Drehimpulserhaltung eine Rotationskonstante für diesen Ausgangszustand abschätzen: ca. 38 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den Daten -sofern bekannt- der höheren Wasserstoffzustände (Huber und Herzberg, 1979) zeigt, daß im Rahmen dieser groben Abschätzung die meisten Zustände in Frage kommen. Die beste Übereinstimmung der Rotationskonstanten bietet wiederum der Doppelminimum-Zustand $E, F^1\Sigma_g^+$ mit $B_e = 32.7 \text{ cm}^{-1}$.

D.4.3 Relative Bevölkerung der Vibrationsniveaus von D_2 ($B^1\Sigma_u^+$)

Analog zu den Messungen mit Wasserstoff wurden für Deuterium Emissionen von den Schwingungsniveaus 0 bis 6 untersucht. Abb. D-16 zeigt die relative Bevölkerung dieser Niveaus.

Wie schon die Wasserstoffmessungen darlegten, ist auch im Falle des Deuteriums die relative Bevölkerung nicht temperaturabhängig. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Trägergasen Helium und Neon sowie einer reinen Deuteriumentladung besteht im Rahmen der in Bild D-16 eingezeichneten Fehlergrenzen ebenfalls nicht.

Der Verlauf der relativen Bevölkerung über die beobachteten Schwingungsniveaus besitzt bis $v=2$ steigende, danach wieder fallende Tendenz. Eine thermische bzw. Boltzmann'sche Schwingungsverteilung würde demgegenüber das Schwergewicht der Bevölkerung auf dem nullten Schwingungsniveau erwarten lassen, was hier nicht der Fall ist. So muß auch für die Anregung des Deuteriums eine starke Quelle im Bereich der höheren Schwingungsniveaus ($v > 6$) vermutet werden.

Zum direkten Vergleich der Bevölkerung für Wasserstoff und Deuterium unter Berücksichtigung des Isotopieeffektes sind die Ergebnisse aus der Anregung durch Helium in Abb. D-17 gegen die Schwingungsenergie aufgetragen. Der Nullpunkt der Skala ist das Potentialminimum des jeweiligen $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes. Da sich deren Energien nur um etwa 3 cm^{-1} unterscheiden, genügt der Bezug auf die Schwingungsenergie. Als Beispiel dienen in dieser Abbildung die Daten aus der Anregung mit Helium. Aus der logarithmischen Darstellung lassen sich für die jeweiligen Versuchsanordnungen Schwingungstemperaturen bestimmen:

H_2 (in der Mikrowellenentladung): $T_{Vib} = 53000 \pm 10000\text{ K}$

H_2 (getrennte Einleitung) : $T_{Vib} = 7470 \pm 1100\text{ K}$

D_2 (getrennt und zusammen) : $T_{Vib} = 10900 \pm 1000\text{ K}$

Zur Ermittlung der Regressionsgeraden, die in Abb. D-17 für alle Kurven eingezeichnet sind, wurden die Daten für das sechste Schwingungsniveau (H_2) bzw. für das nullte und erste Schwingungsniveau (D_2) nicht verwendet.

Im Gegensatz zu den Wasserstoff-Messungen kann man für Deuterium kein auffallend bevorzugt gebildetes Schwingungsniveau erkennen (Abb. D-16 und D-17). Dies hat mehrere Gründe. Zunächst einmal liegen die Vibrationsniveaus im Deuterium aufgrund des Isotopieeffektes dichter als im Wasserstoff (Abb. D-17 und D-18). Die elektronischen Potentialenergien ändern sich bei einem Wechsel des Isotops dagegen kaum. So liegt z.B. die Energie des Potentialminimums des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes im H_2 nur 2.8 cm^{-1} (Howe und Herzberg, 1959; Dabrowski und Herzberg, 1974) höher als die bei D_2 . Im Falle des Doppelminimumzustandes $E,F^1\Sigma_g^+$ beträgt der Unterschied etwa 8 cm^{-1} . Wenn also dieser Zustand durch eine Kopplung mit dem B-Zustand für eine erhöhte Bevölkerung des am besten koppelnden Schwingungsniveaus sorgen soll, so muß dies aus energetischen Gründen mit einem höheren Schwingungsniveau als für H_2 geschehen, also etwa mit dem Niveau 10. Daß dies anhand der Spektren nicht nachgewiesen werden konnte, muß nicht daran liegen, daß für das D_2 diese Kopplung nicht vorhanden ist. Sie ist möglicherweise nicht so stark, um sich wie für H_2 mit einem Faktor 5 bemerkbar zu machen. Zum anderen sind Emissionen dieser hohen Schwingungsniveaus sehr schwer als eindeutige Banden im Spektrum zuzuordnen. Die große Liniendichte und damit das hierfür nicht ausreichende Auflösungsvermögen der Meßanordnung erlauben in dieser Arbeit keine eindeutige Bewertung einer möglichen Kopplung des B und des E,F-Zustandes für D_2 .

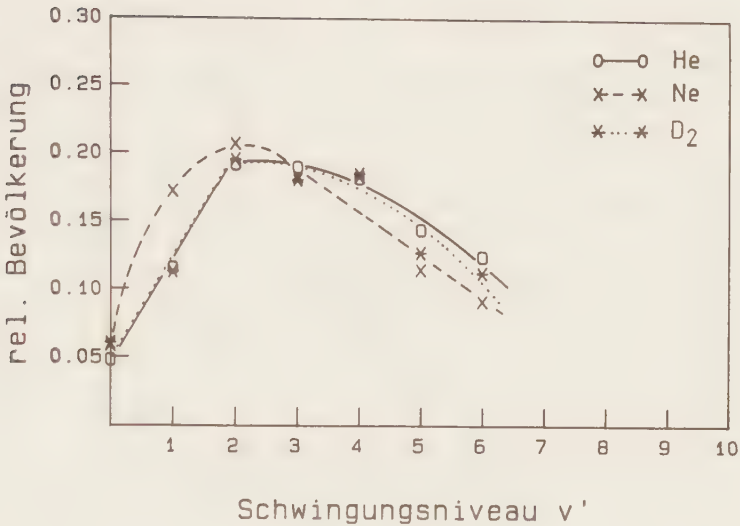


Abb. D-16: relative Bevölkerung der Schwingungsniveaus im D_2 ($B^1\Sigma_u^+$)-Zustand bei Einleitung des Deuteriums zusammen mit dem Trägergas durch die Mikrowellenentladung. Der Verlauf bei getrennter Einleitung in die Zelle ist von dem hier gezeigten nicht verschieden.

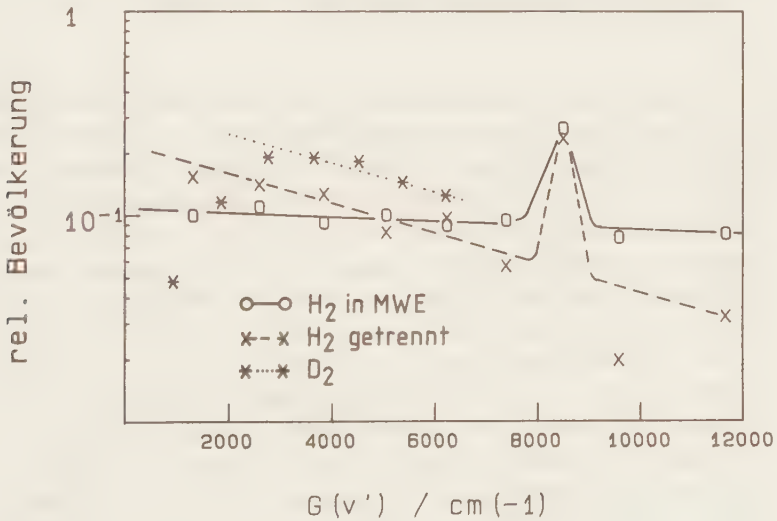


Abb. D-17: Vergleich der relativen Bevölkerung der Schwingungsniveaus von H_2 und D_2 im B-Zustand in Abhängigkeit von der Schwingungsenergie am Beispiel der Anregung durch Helium.

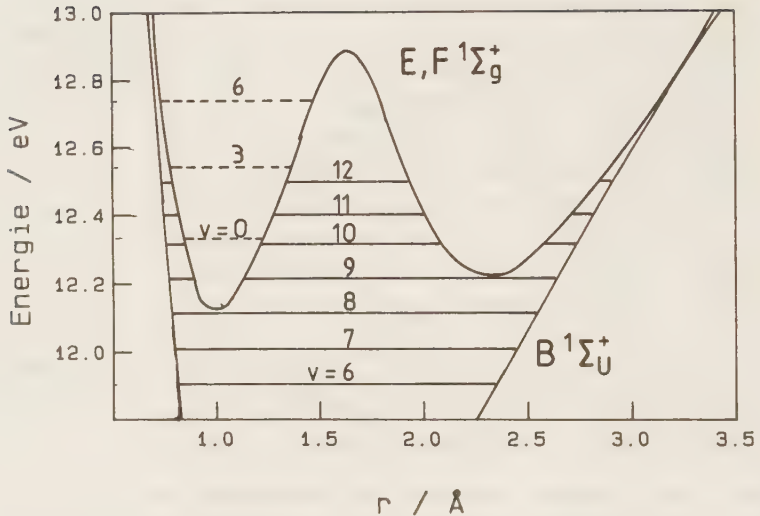
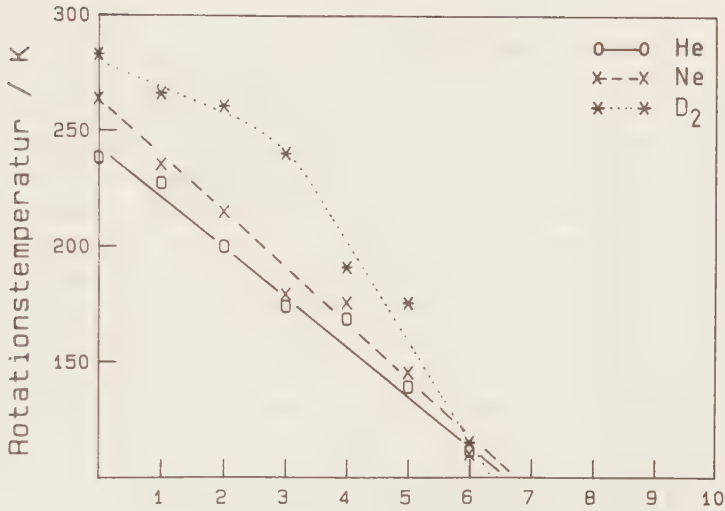


Abb. D-18: Ausschnitt aus dem Potentialkurvendiagramm für D_2 nach Daten von Freund et. al. (1985) sowie Berechnungen von Kolos und Wolniewics (1975) und Spindler (1969).

Wie weit die Rotationsverteilungen der Schwingungsniveaus gestört sind, ist in Abb. D-19 für den $B \ 1\Sigma_u^+$ -Zustand des D_2 dargestellt. Im Rahmen des Meßfehlers bleibt die Rotationsverteilung unbeeinflusst vom Trägergas und der Mikrowellenentladung. Die Rotationstemperatur fällt gleichmäßig von etwa 280 K für das Schwingungsniveau 0 bis 120 K für das sechste Schwingungsniveau. Ein erneuter Anstieg der Rotationstemperatur zu höheren Schwingungsniveaus hin kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber aus den o.a. Gründen nicht nachweisbar. So ist zu vermuten, daß die gefundene Besetzungsverteilung in dem beobachteten Vibrationsintervall hauptsächlich das Produkt von Kaskadenprozessen widerspiegelt und nicht oder kaum durch einen gezielten Übergang hervorgerufen wird. So geben die niedrigen Rotationstemperaturen auch nicht die Rotationsverteilung des $B \ 1\Sigma_u^+$ -Zustandes sondern die der Ursprungszustände wieder. Aus dem Verhältnis von 280 K zu 120 K ($= 2.33$, genau gleich dem für H_2 gefundenen Resultat) und der Rotationskonstante B des B -Zustandes läßt sich ein Wert von 23 cm^{-1} für die Rotationskonstante für den oberen Zustand der Kaskade abschätzen. Rechnet man aus den Werten für die Rotationskonstanten die



Schwingungsniveau v'

Abb. D-19: Rotationstemperaturen für die Schwingungsniveaus 0 bis 6 des D_2 ($B^1 \Sigma_u^+$)-Zustandes bei Raumtemperatur. Deuterium wurde zusammen mit dem Trägergas durch die Entladung geleitet. Bei getrennter Einleitung des Deuteriums ändern sich die Verläufe nicht.

reduzierte Masse des jeweiligen Teilchens heraus, so läßt sich ein Gleichgewichtsabstand des oberen Zustands bestimmen, der isotopenunabhängig ist. Damit sind die Daten für Wasserstoff und Deuterium direkt vergleichbar:

$$\begin{aligned}
 H_2: \quad B_{\text{Ausgang}} &= 38 \text{ cm}^{-1}; & r_{\text{Ausgang}} &= 0.7 \text{ \AA} \\
 D_2: \quad B_{\text{Ausgang}} &= 23 \text{ cm}^{-1}; & r_{\text{Ausgang}} &= 0.6 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

D.5 Wasserstoffanregung durch Argon

Die Anregung von Wasserstoff in einer Argonentladung stellt insofern eine Besonderheit dar, als die Energie der metastabilen Argonatome $4s(3/2)_{J=2}^0$ und $4s^-(1/2)_{J=0}^0$ sowie die Energie der sehr starken Resonanzstrahlung, ausgehend von den Zuständen $4s(3/2)_{J=1}^0$ und $4s^-(1/2)_{J=1}^0$ bis in die unteren Schwingungsniveaus des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes reichen (Abb. D-1). Dieser Sachverhalt führt zu einem gegenüber den bisher beschriebenen Spektren (Abb. D-3 bis D-6) stark veränderten Aussehen der Lyman-Banden (Abb. D-20, D-21, D-23, D-24). So sind die Spektren geprägt von speziellen Anregungen derjenigen Schwingungsniveaus, die niedrige Resonanzdefekte zwischen der Energie des Argons und des Wasserstoffs aufweisen (Takezawa et al. 1966, 1967; Wilkinson, 1968; Fink et al., 1972a, 1972b).

Wie Abb. D-20 und D-21 zeigen, sind in den durch Argon angeregten Wasserstoffspektren die Emissionen von den Schwingungsniveaus 3 und 10 besonders stark ausgeprägt. In jeder Bande dieser v'' -Progression findet man Rotationslinien von den Rotationsniveaus $J'=0$ bis 5 (Abb. D-21). Diese Beobachtung steht im Einklang mit Messungen von Takezawa et al., 1966) sowie von Fink et al. (1972a), die die starke Bevölkering des $v'=3$ Niveaus auf Kollisionen von angeregten Argonatomten im Zustand $4s(3/2)_{J=1}^0$ (und nicht in einem metastabilen Zustand) mit Wasserstoff im Grundzustand ($v=0$) zurückführen. Die Effizienz dieser Anregung hängt von der Größe der Energiedifferenzen (Resonanzdefekte) ab. Die Übergänge folgen optischen Auswahlregeln; für reine Rotationsübergänge gelten diese dagegen nicht immer streng (Takezawa et al., 1966). Nicht eindeutig geklärt ist hier die Rolle der optischen Anregung durch die Resonanzlinie 106.67 nm, deren oberer Zustand ebenfalls der o.a. Zustand ist. Emissionen von Schwingungsrotationsniveaus, die bevorzugt durch Argonatomte in den metastabilen Zuständen $(4s(3/2)_{J=2}^0$ und $4s^-(1/2)_{J=0}^0)$ bevölkert werden können, lassen sich in diesem Experiment nicht beobachten.

Zusätzlich zu der $v'=3$ Progression ist eine weitere starke Bandenprogression mit dem oberen Zustand $v'=10$ zu beobachten. Diese besteht nur aus jeweils einem Linienpaar (R(1) und P(3)), das vom Rotationsniveau $J'=2$ ausgeht. Das Erscheinen dieser Progression wird erklärt durch optische Anregung des Zustandes $H_2(X^1\Sigma_g^+, v''=2, J''=1)$ durch die in der Entladung sehr starke Ar-Linie 106.67 nm. Der Resonanzdefekt für diesen Prozess ist im Vergleich zu Linienbreite der Ar-Linie (35 cm^{-1} ; Fink et al., 1972a) gering, er beträgt 0.7 cm^{-1} . Geht man von Wasserstoff im

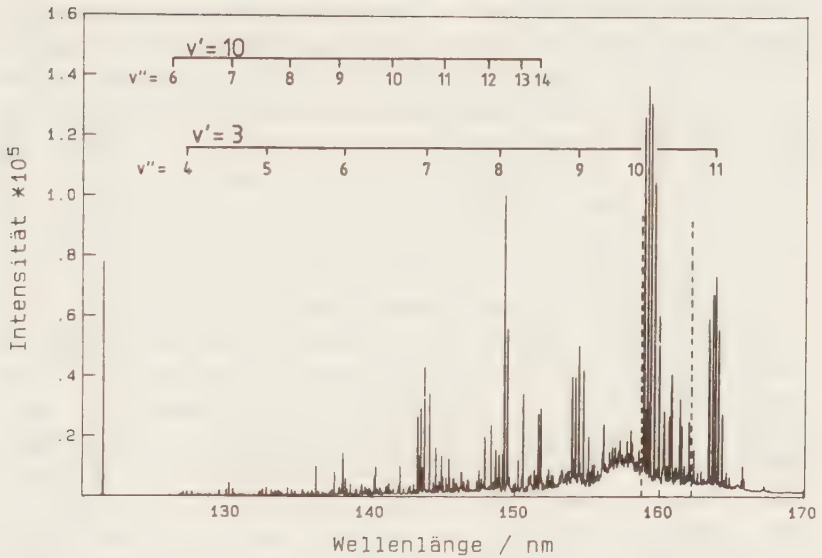


Abb. D-20: Lyman-Banden von Wasserstoff aus der Anregung mit Argon. Der Wasserstoff wurde getrennt in die Zelle eingeleitet. Drucke: 107 Pa (Argon) und 2.7 Pa (Wasserstoff).

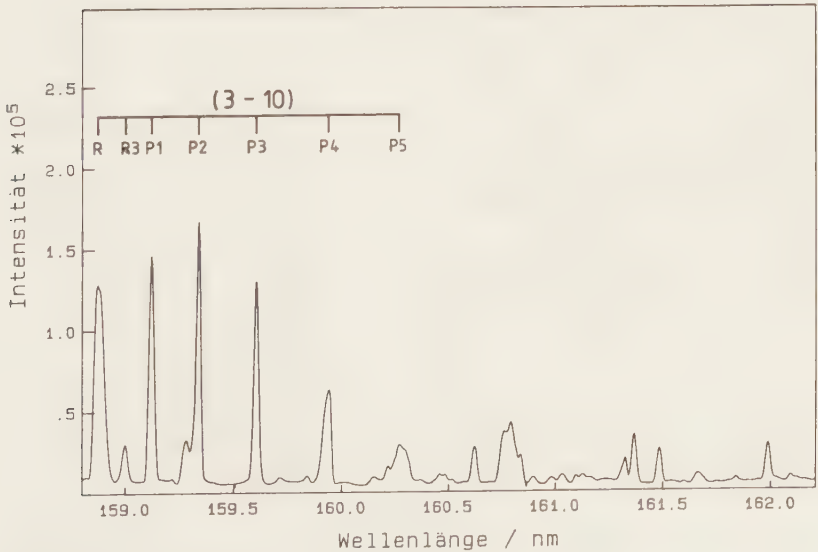


Abb. D-21: Teilausschnitt aus dem Spektrum von Abb. D-20.

thermischen Gleichgewicht aus, so ist hierfür ein Zweistufenprozeß notwendig (Abb. D-22), der zunächst den Wasserstoff aus dem Schwingungsgrundzustand heraus anregt (z.B. in das Niveau $v'=3$). Aufgrund der starken Progression wird wiederum das Schwingungsniveau $v''=2$ des Grundzustandes in beobachtbarem Maße bevölkert und durch Resonanzabsorption der 106 nm Linie in den $v'=10, J'=2$ -Zustand überführt (Beutler, 1934; Takezawa et al., 1966). Ungeklärt ist hier ebenfalls die Rolle der Anregung durch Kollision.

Das in der Argonentladung erzeugte D_2 -Spektrum weist ebenfalls zwei bevorzugte Bandenprogressionen des B-X Systems auf: eine vom $v'=7$ und die andere vom $v'=9$ Zustand (Abb. D-23 und D-24). Im Gegensatz zu den Messungen von Takezawa et al. (1967), die für die $v'=7$ Progression in jeder Bande nur ein Linienpaar (R(2) und P(4)) beobachtet haben, können hier Emissionen von den Rotationsniveaus 0 bis 3 gemessen werden. Die stärksten Linien, die etwa 3 bis 5-mal stärker erscheinen als die übrigen, sind allerdings in Übereinstimmung mit Takezawa et al. die Linien R(2) und P(4) (Tab. D-7). Die Bandenprogression vom Schwingungsniveau 9 besteht dagegen aus R(2)/P(4)-Linienpaaren, wie dies von Takezawa et al. (1967) ebenfalls beschrieben wurde. Die Intensitätsverhältnisse beider

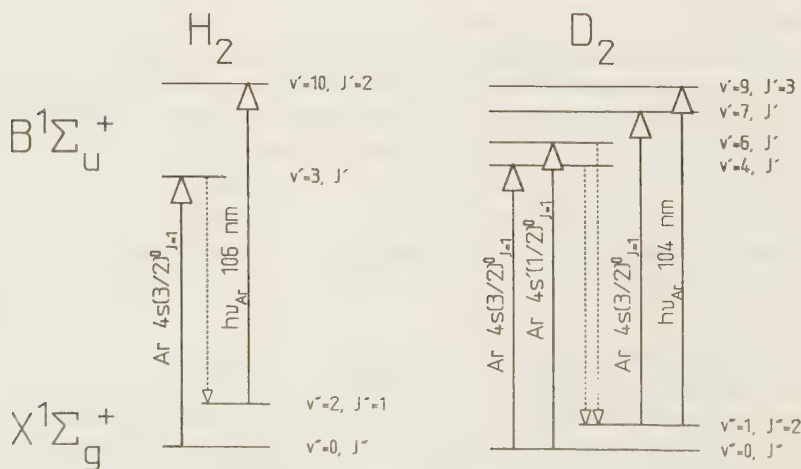


Abb. D-22: schematische Darstellung der zweistufigen Anregungsprozesse zur Bevölkering des H_2 (B, $v'=10$) und D_2 (B, $v'=7,9$) durch Ar.

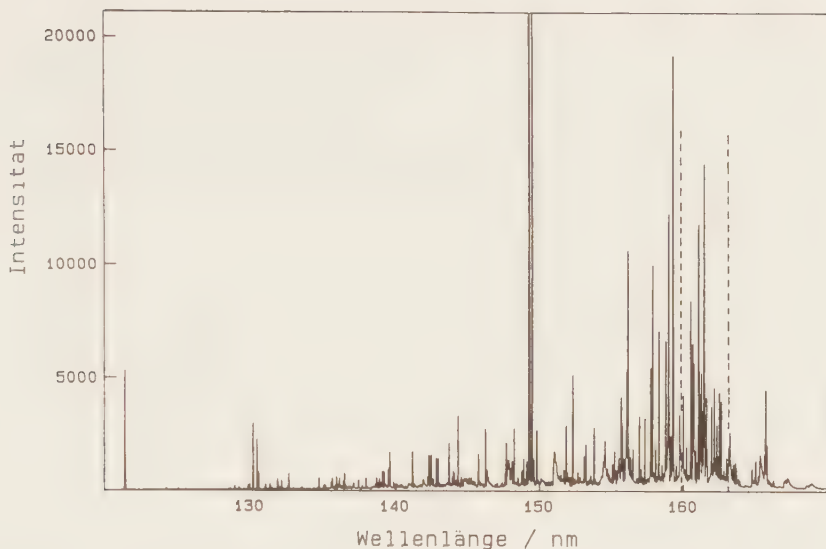


Abb. D-23: Lyman-Banden von Deuterium aus der Anregung mit Argon. Das Deuterium wurde getrennt in die Zelle eingeleitet. Drucke: 107 Pa (Argon) und 2.7 Pa (Deuterium).

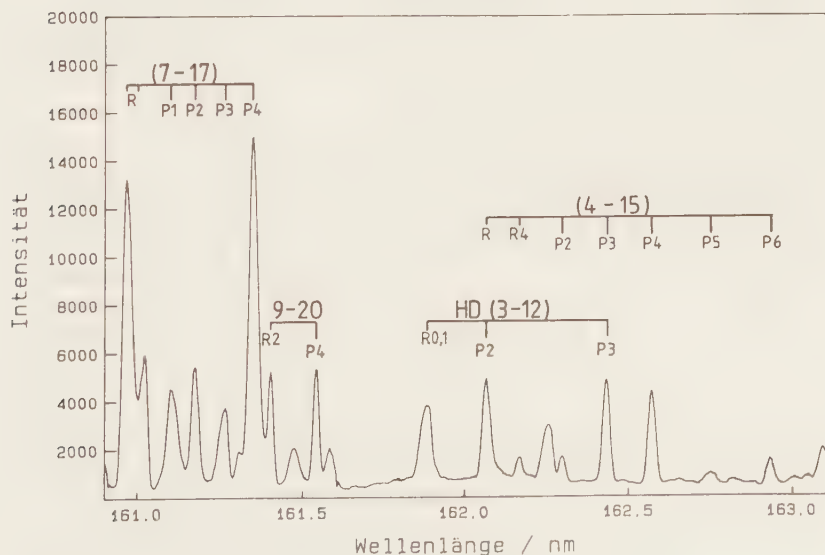


Abb. D-24: Teilausschnitt aus dem Spektrum von Abb. D-23. Progressionen sind abhängig von der Wirkung der Entladung: Wird D_2 direkt

durch die Entladung geleitet, so beträgt der Quotient $I_{v'=7}/I_{v'=9} = 0.45$, bei einer Einleitung durch den seitlichen Einlaß 0.75 (Takezawa et al.: 0.6). Da außerhalb der Mikrowellenentladung die Konzentration der angeregten Argonatome deutlich niedriger als in der Entladung sein wird, ist das vorliegende Ergebnis ein Anhaltspunkt dafür, daß die Anregung des $v'=9$ zum großen Teil durch Stoßprozesse hervorgerufen wird und weniger durch Resonanzfluoreszenz.

Verantwortlich für die beobachteten Emissionen sind aufgrund der kleinen Resonanzdefekte die Argonzustände $4s(3/2)_{J=1}^0$ und $4s(1/2)_{J=1}^0$, nicht die metastabilen Zustände (Takezawa et al., 1967). Der Zustand, aus dem die Anregung erfolgen muß, ist das $v''=1, J''=2$ Niveau des D_2 -Grundzustandes (Abb. D-22). Die Energiedifferenzen betragen in diesem Fall:

$$\begin{aligned} D_2(X, v''=1, J''=2) + Ar(4s(3/2)_{J=1}^0) &\rightarrow D_2(B, v'=7, J'=3) + Ar - 26.0 \text{ cm}^{-1} \\ D_2(X, v''=1, J''=2) + Ar(4s(1/2)_{J=1}^0) &\rightarrow D_2(B, v'=9, J'=3) + Ar + 5.6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Diese Übergänge sind optisch erlaubt, sodaß sowohl eine Stoß- als auch eine optische Anregung durch Resonanzfluoreszenz möglich ist. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und auch zu den von Takezawa et al. publizierten Ergebnissen stehen Resultate von Fink et al. (1972b), nach denen D_2 durch Stöße mit Argonatomten in den o.a. Zuständen in die Schwingungsniveaus 4 bzw. 6 des B-Zustandes angeregt werden.

Die Auswertung der Spektren geschah nach dem bereits in Kap. D.4.1 beschriebenen Schema. Die Auswahl der ausgewerteten Linien wurde bis auf wenige Ausnahmen beibehalten. So wurde wegen der besonderen Bedeutung und weil die Linien zugeordnet werden konnten, für Wasserstoff das zehnte Schwingungsniveau des B-Zustandes mit in die Übersicht aufgenommen. Die Gesamtintensität dieses Niveaus wurde allerdings, da jeweils nur ein Linienpaar beobachtet wurde, durch Addition dieser beiden Linien bestimmt. Die Berechnung der Rotationstemperatur für das Schwingungsniveau mußte natürlich entfallen. Für Deuterium konnten wegen der geringeren Intensitäten weniger Linien als aus der Anregung durch Helium oder Neon bestimmt werden. In den Spektren, bei denen das Deuterium durch den seitlichen Einlaß geleitet wurde, war die Intensität aller Banden außer denen von den Schwingungsniveaus 7 und 9 derart schwach, daß nur eine Linie pro Bande verwendet werden konnte. Die Bandenintensität wurde in diesen Fällen durch Rückrechnung mit den Hönl-London-Faktoren unter Zugrundelegung einer Boltzmannverteilung ($T_{\text{Rot}} = 293 \text{ K}$) für die Rotationsniveaus

bestimmt. Die Liste der Linien, die zur Auswertung verwendet wurde, ist im Anhang (A.2 bis A.5) zu finden.

Für jedes Spektrum wurden die relativen Intensitäten der Schwingungsniveaus sowie deren spezifische Rotationsverteilung bestimmt. Der Gang der Rotationstemperatur über alle beobachteten Schwingungsniveaus des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes ist wenig aussagekräftig. Die Rotationsverteilung der direkt durch Argon bevölkerten Niveaus ist in der Regel gar nicht Boltzmann-besetzt (siehe dazu Kap. D.5.2); die Rotationstemperaturen der übrigen Niveaus, soweit sie sich überhaupt bestimmen lassen, spiegeln im Rahmen der Fehlergrenzen von ± 15 K durchgängig die Temperatur der Umgebung von 300 bzw. 210 K wieder.

D.5.1 relative Bevölkering des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes aus der Argon-Anregung

Abb. D-25 gibt die relative Bevölkering der Schwingungsniveaus für Wasserstoff wieder. Wird der Wasserstoff durch die Entladung geleitet, so sind von allen unteren Niveaus Emissionen gut zu beobachten. Das durch Argon direkt gepumpte Schwingungsniveau $v'=3$ weist eine etwa siebenmal größere Intensität auf als die übrigen Niveaus, die vermutlich durch Elektronenstoß bevölkert werden. Der Anregungsprozeß, der zur Bevölkering des $v'=10$ - Niveaus führt, ist in der Summe etwa so effizient wie die Elektronenstoßanregung für die übrigen Niveaus. Durch Einleitung des Wasserstoffs durch den seitlichen Einlaß verliert die Elektronenstoßanregung an Einfluß, Emissionen von den Niveaus 0 bis 9 außer 3 werden, bezogen auf die Bevölkering des zehnten Schwingungsniveaus, um den Faktor 4 schwächer. Ebenfalls nimmt in dieser Relation die Bevölkering des dritten Schwingungsniveaus um den Faktor 2 ab:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2 \text{ in der MWE} & : N_{v'=3} : N_{v'=10} : N_{\text{Rest}} = 7 : 1 : 1 \\ \text{H}_2 \text{ außerhalb der MWE:} & N_{v'=3} : N_{v'=10} : N_{\text{Rest}} = 13 : 4 : 1 \end{array}$$

Da außerhalb der Entladung die Konzentration von angeregten Argonatomen sicherlich geringer ist als in der Entladung, so bedeutet dieses Resultat, daß der Anregungsprozeß für das dritte Schwingungsniveau weit mehr durch Stöße zwischen Argon und Wasserstoff als durch Absorption der Argonresonanzstrahlung der 106 nm Linie bestimmt wird als dies für das zehnte Niveau der Fall ist. Außerdem spricht die gezielte Anregung des

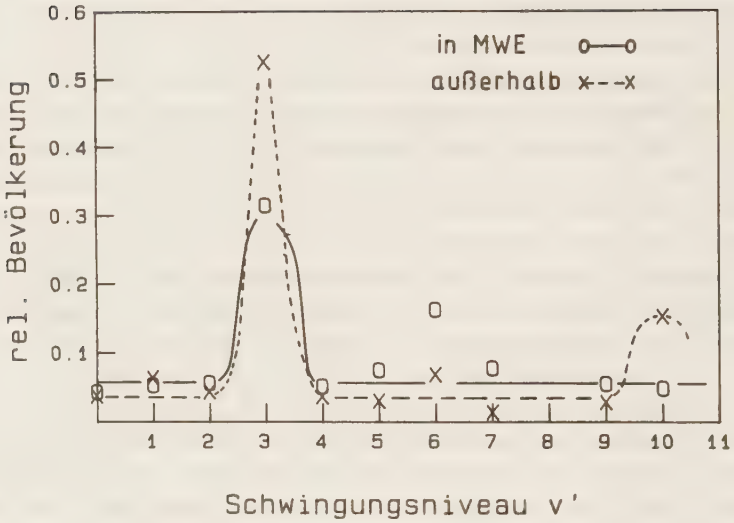


Abb. D-25: relative Bevölkerung der Schwingungsniveaus im H₂ (B¹Σ_u⁺)-Zustand aus der Anregung durch Argon bei Raumtemperatur.

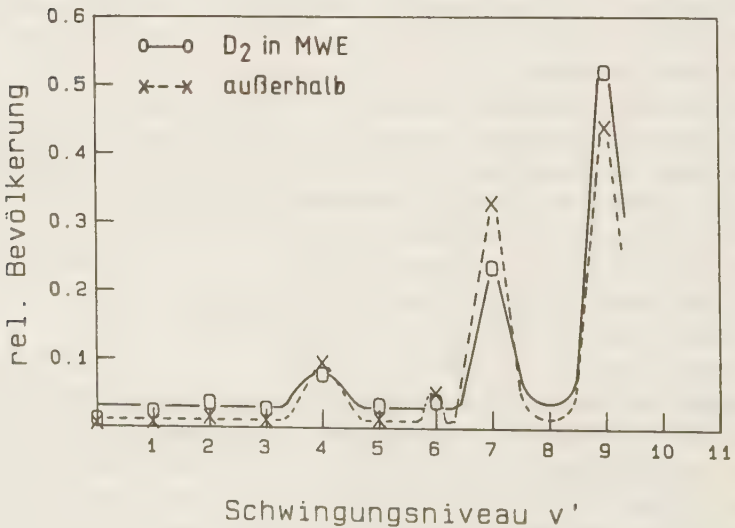


Abb. D-26: relative Bevölkerung der Schwingungsniveaus im D₂ (B¹Σ_u⁺)-Zustand aus der Anregung durch Argon bei Raumtemperatur.

$v'=10, J'=2$ Niveaus für eine optische Anregung, während im $v'=3$ Niveau immerhin 5 Rotationsniveaus bevölkert werden. Dies ist wegen der Größe der Resonanzdefekte von bis zu mehreren 100 cm^{-1} (Kap. D.5.2) durch eine optische Anregung nicht mehr zu erreichen. Durch Druckverbreiterung verbunden mit Resonanzeinfang erreichen die Argonresonanzlinien eine Halbwertsbreite von $20-30 \text{ cm}^{-1}$ bei 0.5 Torr (Takezawa et al., 1966) und 35 cm^{-1} bei 5 Torr (Fink et al., 1972a). Eine Analyse der Intensitätsverhältnisse für die einzelnen Rotationsniveaus wird im folgenden Kapitel vorgenommen.

Abb. D-26 gibt analog die Ergebnisse für Deuterium wieder. Mehr als für Wasserstoff dominieren auch bei direkter Einleitung durch die Entladung die selektiven Anregungsprozesse (hier der Niveaus 7 und 9). Bezogen auf die Bevölkering des siebten Schwingungsniveaus nimmt der Einfluß der Elektronenstoßanregung bei getrennter Einleitung des Deuteriums um etwa den Faktor 2 ab. Die Bevölkering des neunten Schwingungsniveaus verringert sich bei dieser Änderung nur um den Faktor 1.5:

$$\begin{array}{lcl} \text{D}_2 \text{ in der MWE} & : & N_{v'=9} : N_{v'=7} : N_{\text{Rest}} = 17 : 8 : 1 \\ \text{D}_2 \text{ außerhalb der MWE:} & N_{v'=9} : N_{v'=7} : N_{\text{Rest}} = 20 : 15 : 1 \end{array}$$

Offenbar ist die Anregung dieses Niveaus in größerem Maße stoßkontrolliert als für das Niveau $v'=7$. Eine Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes heraus, die zu einer Anregung des vierten bzw. sechsten Schwingungsniveaus des B-Zustandes führt (Fink et al., 1972b), hat in diesem Experiment eher eine untergeordnete Bedeutung. So liegt die Bevölkering des vierten Schwingungsniveaus nur etwa doppelt so hoch wie die der restlichen (außer 7 und 9). Das sechste Schwingungsniveau hebt sich gar nicht oder kaum ab.

D.5.2 Temperaturabhängigkeit der stoßkontrollierten Anregungsprozesse

In diesem Kapitel soll versucht werden, eine genauere Analyse der direkten Anregungsprozesse vorzunehmen, die zur Bevölkung der Schwingungsniveaus $v^*=3$ und 10 (H_2) sowie $v^*=4, 7$ und 9 (D_2) des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes führen. Insbesondere wird die Frage untersucht, ob diese Niveaus hauptsächlich durch optische Anregung oder durch Stoßanregung entstehen.

Dazu wurden erstmals die Spektren bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen: 293 und 203 K. Die Änderung der Temperatur wird sich gerade bei den Prozessen stark auswirken, bei denen die Resonanzdefekte negativ sind, d.h. wo zur Anregung noch zusätzliche Energie (aus der Translation) aufgenommen werden muß. Die mittlere kinetische Energie eines Atoms beträgt $3/2$ kT, für Moleküle $5/2$ kT. Das sind bei Raumtemperatur 305 (508) cm^{-1} , bei 203 K noch 211 (352) cm^{-1} . Liegt der Resonanzdefekt dagegen innerhalb der Halbwertsbreite der anregenden Linie, die in diesem Experiment bei etwa 30 cm^{-1} liegt, so ist für eine optische Anregung nur ein geringer Temperatureffekt zu erwarten. Würde man lediglich die Dopplerbreite dieser Linie berücksichtigen, so ist der Absorptionsquerschnitt proportional $\sqrt{T}$ (Mitchell und Zemansky, 1961). Das bedeutet, daß man für Emissionen, die von optisch bevölkerten Niveaus stammen, für 203 K eine Reduzierung ihrer Intensität um etwa 17 % erwarten kann.

Für Stoßprozesse bietet die Stoßtheorie die Möglichkeit, die Änderung der Effizienz der Anregung mit statistischen Methoden abzuschätzen. Dazu kann man die Wahrscheinlichkeit bestimmen, wieviele Teilchen im Stoß die nötige Restenergie aus der Translation mitbringen, um ein bestimmtes Energieniveau zu erreichen. Nach Multiplikation mit der statistischen Besetzung des Ausgangsrotationsniveaus erhält man dann ein relatives Maß für den zu erwartenden Anregungsquerschnitt. Diese im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode wird im folgenden Abschnitt erläutert.

D.5.2.1 Stoßmodell für Anregung des Wasserstoffs durch Argon

Der Anregungsquerschnitt ist proportional dem Produkt aus der Zahl der Stöße zwischen Argon und Wasserstoff und der Wahrscheinlichkeit $W(E_a)$ dafür, daß die stoßenden Teilchen A und B die zur Anregung nötige Energie mitbringen (inelastischer Stoß):

$$\sigma \sim Z_{AB} * W(E) \quad (D-5)$$

Z_{AB} ist proportional $\sqrt{T}$; im folgenden wird gezeigt, wie sich $W(E)$ mit der Temperatur ändert.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Stoß zweier Teilchen A und B eine bestimmte Translationsenergie vorhanden ist, ist das Produkt aus der Anzahl von Teilchen A, die eine bestimmte Energie E_1 besitzen, mit der Gesamtzahl von Teilchen B mit einer Energie, die gleich oder größer der noch nötigen Restenergie E_2 ist:

$$w(E) = f(E_1) * \int_{E_2}^{\infty} f(E) dE \quad (D-6)$$

$f(E)$ ist die Verteilungsfunktion der Energie. Geht man von einem Gas im Gleichgewichtszustand aus, bei dem alle Translationsfreiheitsgrade gleichberechtigt sind, so ist die dreidimensionale Boltzmannverteilung sicherlich ein guter Ansatz:

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{kT} \frac{3/2}{\sqrt{E}} \exp(-E/kT) \quad (D-7)$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit $w_{ges}(E)$ für alle möglichen Energien von A wird durch das Integral über (D-9) ausgedrückt:

$$w_{ges}(E) = \int_0^{\infty} f(E_1) * \left[\int_{E_2}^{\infty} f(E) dE \right] dE \quad (D-8)$$

Da die untere Integrationsgrenze E_2 direkt vom Stoßwinkel φ abhängt, gilt diese Beziehung streng nur für einen bestimmten Winkel. Die Gesamtwahrscheinlichkeit $W(E)$ erhält man daher durch Integration von (D-8) über alle Stoßwinkel von 0° bis 180° (D-9).

$$W(E) = \int_0^{180} \left[\int_0^{\infty} f(E_1) * \left[\int_{E_2}^{\infty} f(E) dE \right] dE \right] d\varphi \quad (D-9)$$

Die Abhängigkeit von E_2 von E_1 und φ kann anhand der Mechanik des völlig inelastischen Stoßes abgeleitet werden. So gelten im Schwerpunktsystem (Abb. D-27) der Impuls- und Energieerhaltungssatz:

$$m_1 v_{1s}^2/2 + m_2 v_{2s}^2/2 = m_1 v_{1s}^{\prime 2}/2 + m_2 v_{2s}^{\prime 2}/2 + \Delta E \quad (D-10)$$

$$m_1 v_{1s} + m_2 v_{2s} = 0 \quad (D-11)$$

Durch Kombination von (D-10) und (D-11) erhält man:

$$v^2 = (v_{1s} + v_{2s})^2 = \frac{2 \Delta E}{\mu} \quad (D-12)$$

Die Abhängigkeit vom Stoßwinkel entsteht durch den Übergang vom Schwerpunktsystem in das Laborsystem (Abb. D-27). Mit Hilfe folgender Beziehungen

$$v_{1L}^2 = h^2 + x^2 \quad (D-13)$$

$$v^2 = h^2 + y^2 \quad (D-14)$$

$$y^2 = (v_{2L} - x)^2 \quad (D-15)$$

$$x = v_{1L} * \cos \varphi \quad (D-16)$$

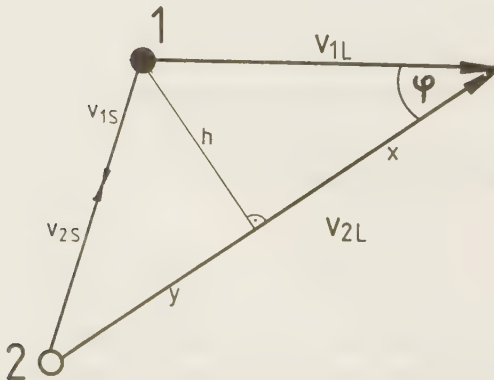


Abb. D-27: Vektordiagramm für den inelastischen Stoß.

erhält man v_{2L} als Funktion von v_{1L} und φ :

$$v_{2L} = v_{1L} \cos \varphi + \sqrt{v^2 - v_{1L}^2 \sin^2 \varphi} \quad (D-17)$$

Nach Ersetzen der Geschwindigkeiten durch die kinetischen Energien läßt sich der Ausdruck (D-17) direkt für E_2 in (D-9) zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten $W(E)$ verwenden. Für das Verhältnis zweier Stoßquerschnitte nach (D-5) bei verschiedenen Temperaturen gilt:

$$\frac{\sigma(T_1)}{\sigma(T_2)} = \frac{Z_{AB}(T_1)}{Z_{AB}(T_2)} * \frac{W(E)(T_1)}{W(E)(T_2)}$$

$$= \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} * \frac{W(E)(T_1)}{W(E)(T_2)} \quad (D-18)$$

Der Verlauf des Quotienten (D-18) ist in Abb. D-28 wiedergegeben. So ist z.B. für Prozesse mit einem Energiedefekt von etwa 400 cm^{-1} - dies ist ungefähr die mittlere kinetische Energie der Teilchen - bei einer Abkühl-

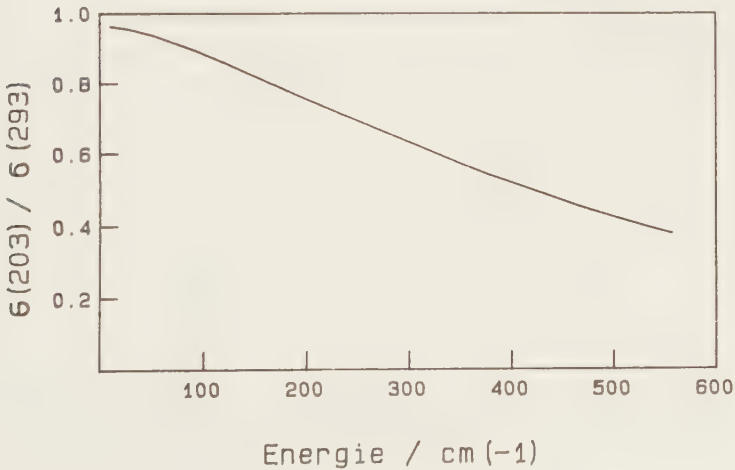


Abb. D-28: Berechnetes Verhältnis der Anregungsquerschnitte für Stöße mit negativem Energiedefekt bei 293 K und 203 K.

lung auf 203 K bereits mit einer 50-prozentigen Abnahme des Anregungsquerschnittes zu rechnen.

Untersucht man jetzt die Anregung von einem bestimmten Vibrations- und Rotationsniveau aus, so muß vor der Bestimmung des Quotienten (D-18) die Wahrscheinlichkeit $W(E)$ mit der relativen Besetzung des Niveaus bei der betreffenden Temperatur multipliziert werden. Die Besetzungszahlen der Rotationsniveaus des elektronischen Grundzustandes wurden statistisch durch Berechnung der Zustandssummen ermittelt (Tab. D-3). In den folgenden beiden Kapiteln werden die Meßergebnisse mit denen dieses Modells verglichen.

D.5.2.2 Temperaturabhängigkeit des H_2 /Argon - Systems

In diesem Kapitel werden die Temperatureffekte auf die Rotationslinien, insbesondere auf die ausgehend vom Schwingungsniveau $v'=3$ des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes untersucht. Die durchschnittliche Intensitätsverringerung aller Emissionen beträgt $I_{203}/I_{293} = 0.59$. Etwa das gleiche Verhältnis weisen mit 0.55 die beiden Linien vom $v'=10, J'=2$ -Niveau auf. Die Intensitätsänderungen für Emissionen vom $v'=3$ -Niveau sind in Tab. D-6 aufgelistet. Die Daten dieser Tabelle stammen von Emissionen der 3-10 -Bande, stehen aber stellvertretend für das obere Schwingungsniveau. Um einen Vergleich mit den absoluten Intensitäten zu bekommen, sind die (mit den Hönl-London-Faktoren und der spektralen Empfindlichkeit korrigierten) relativen Intensitäten innerhalb der Bande für die einzelnen Rotationsniveaus angegeben. Die berechneten Intensitäten wurden durch Anpassung an die gemessene Intensität des Rotationsniveaus $J'=0$ bei 293 K bestimmt. Zum Vergleich sind außerdem die berechneten Intensitätsverhältnisse gezeigt. Als Näherung wurde dabei angenommen, daß die Anregung des betreffenden Niveaus nur von einem einzigem unteren Rotationsniveau ausgeht. Diese Näherung trifft, wie sich später zeigt, manchmal gut und manchmal schlecht zu. Das Ausgangsrotationsniveau des $X^1\Sigma_g^+$, $v''=0$ - Zustandes, das der Berechnung zugrunde liegt, ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Zur besseren Anschauung stellt Abb. D-29 die energetischen Verhältnisse des Anregungsmodells grafisch dar. Insbesondere werden hier die Energiedefekte für die jeweilige Rotationsniveaus deutlich. Im folgenden sollen die Ergebnisse einzeln diskutiert und bewertet werden.

Tab. D-6: Gemessene und berechnete Intensitätsverhältnisse für Emissionen vom Niveau $H_2 (B^1\Sigma_u^+, v''=3)$. Erläuterungen im Text.

J'	gemessen			berechnet			$J''(\text{Ausgang})$
	I_{293}	I_{203}	I_{203}/I_{293}	I_{293}	I_{203}	I_{203}/I_{293}	
0	211.7	175.7	0.83	211.7	175.7	0.83	1
1	236.7	201.2	0.85	25.2	20.4	0.81	0
2	188.3	143.1	0.76	151.8	104.7	0.69	1
3	88.3	58.3	0.66	41.0	21.7	0.53	2
4	33.3	11.7	0.35	-	-	-	-
5	16.7	11.7	0.70	14.8	4.4	0.30	2 (?)
6	6.7	2.7	0.41	-	-	-	-
7	1.7	1.0	0.60	-	-	-	-

Zur Anregung des Rotationsniveaus $J'=0$ steht kaum ein anderer Prozeß zur Verfügung, als der ausgehend vom Rotationsniveau $J''=1$ des Grundzustandes (Abb. D-29) mit einer negativen Energielücke von -181 cm^{-1} . Erreichbar wäre der Zustand auch noch durch einen Prozeß, der von $J''=3$ ausgeht, allerdings ist der Übergang dipolverboten und von daher mit optischer Anregung nicht erreichbar. Der Anteil der Bevölkerung des Grundzustandes am $J''=1$ -Niveau ist mit 66 % (bei 293 K, Tab. D-3) die höchste aller Rotationsniveaus und macht die große Intensität der Emissionen vom Rotationsniveau $J'=1$ zusätzlich plausibel. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Intensitätsverhältnis I_{203}/I_{293} kann angenommen werden, daß das Niveau $v''=3$, $J'=3$ des $B^1\Sigma_u^+$ -Zustandes ausschließlich durch Stöße von $H_2 (X^1\Sigma_g^+, v''=0, J''=1)$ mit Argonatomen bevölkert wird. Eine optische Anregung durch Absorption der Argonresonanzstrahlung kann wegen des für die Halbwertsbreite der Linie zu großen Resonanzdefektes ausgeschlossen werden.

Für die Bevölkerung des ersten Rotationsniveaus $J'=1$ sind zwei Prozesse verantwortlich zu machen, die beide dipolerlaubt sind (Abb. D-29). Derjenige, der vom $J''=0$ -Niveau ausgeht, weist eine negative Resonanzlücke von immerhin -334 cm^{-1} auf, wohingegen eine Anregung, die vom $J''=2$ -Niveau ausgeht, einen positiven Energiebeitrag von 21 cm^{-1} mitbringt, der so klein ist, daß dieser Prozeß auch durch optische Absorption möglich wäre. Die Ausgangsrotationsniveaus des Grundzustandes sind etwa gleich besetzt ($J''=0$: 13 %; $J''=2$: 11 %), sodaß kein Niveau bevorzugt ist. Der dominante Prozeß scheint jedoch die Anregung aus dem $J''=2$ -Niveau heraus

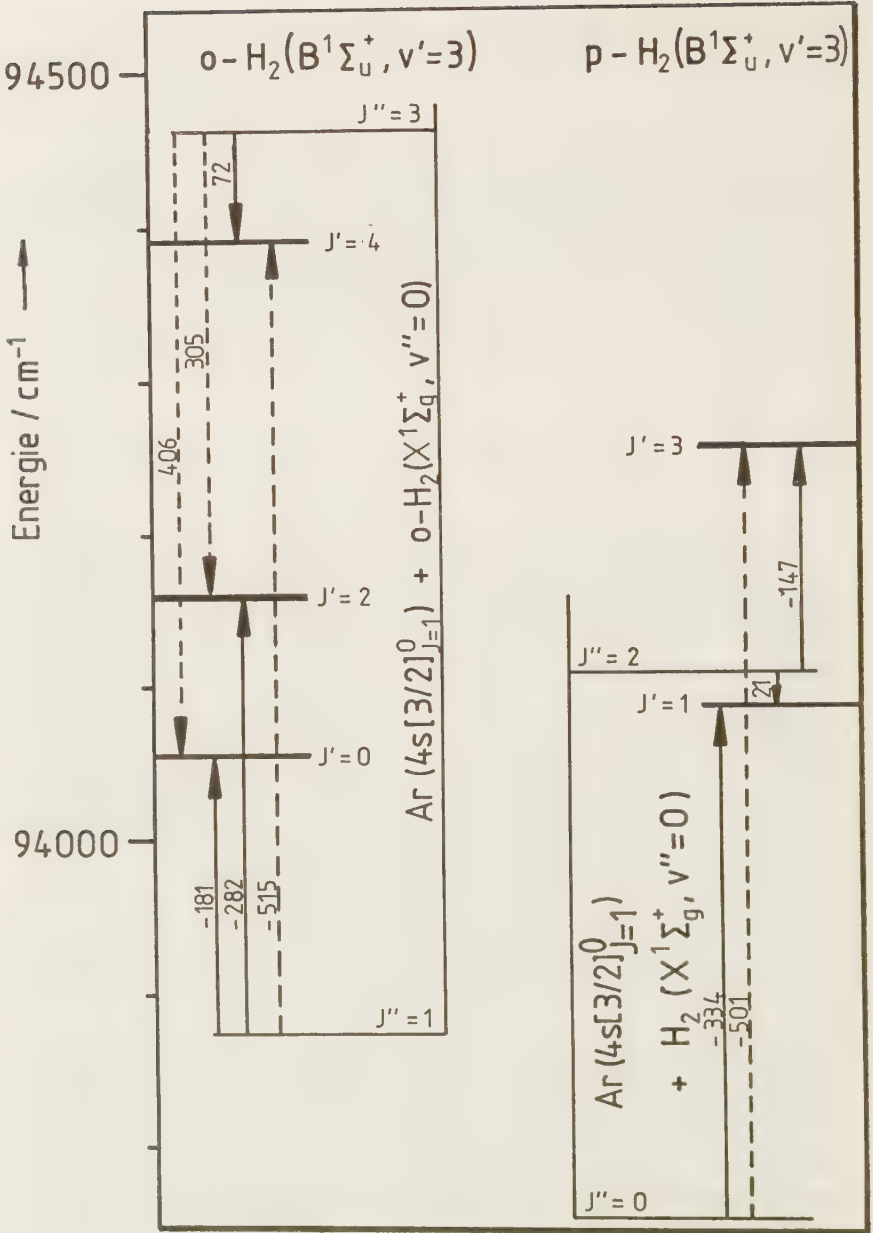


Abb. D-29: Resonanzdefekte zwischen dem H_2 B-Zustand und dem Ar ($4s[3/2]_{J=1}^0$) - Zustand. Optisch verbotene Übergänge sind gestrichelt eingezeichnet.

zu sein, was durch die hohe Intensität der Emissionen dieses Niveaus bestätigt wird. Die berechnete Temperaturabhängigkeit ist zudem größer als die gemessene, was zusätzlich ein Hinweis auf einen Prozeß ist, der einen geringeren Resonanzdefekt besitzt als der für die Berechnung angenommene Wert für $J''=0$ von -334 cm^{-1} . Aus dem Vergleich der gemessenen und der berechneten Intensität läßt sich der Anteil der optischen Anregung abschätzen. Er beträgt ca. 90 %.

Ein ähnlicher Fall liegt für das Rotationsniveau $J'=2$ vor. Möglich sind zwei dipolerlaubte Anregungsprozesse (Abb. D-29): von $J''=1$ mit einer Energielücke von -282 cm^{-1} und von $J''=3$ mit einer Energielücke von 305 cm^{-1} . Auf optischem Wege sind beide Prozesse nicht durchführbar. Vermutlich ist allein aufgrund der etwa achtmal höheren Besetzung des $J''=1$ - Niveaus dieser Weg der dominante, was auch die geringe Differenz zwischen dem berechneten und gemessenen Temperatureffekt nahelegt. Der etwas höhere Wert der Messung (0.76) deutet auf die Beteiligung eines weiteren Prozesses mit einer geringeren Temperaturabhängigkeit hin.

$J'=3$ kann ebenfalls durch zwei dipolerlaubte Wege erreicht werden: $J''=2$ (-147 cm^{-1}) und $J''=4$ (669 cm^{-1}), wobei das $J''=2$ -Niveau etwa 20-mal stärker bevölkert ist als das $J'=4$ -Niveau. Vermutlich ist eine Anregung aus diesem Rotationsniveau heraus der dominante Prozeß, worauf auch der relativ starke Temperatureffekt hindeutet. Wiederum ist jedoch der Effekt geringer ausgefallen als die Berechnung erwarten lassen würde. Da die Bevölkerung des $J''=4$ -Niveaus mit 0.4 % sehr schwach ist, wird vermutet, daß hier ein dipolverbotener Übergang vom $J''=0$ -Niveau mit einem Resonanzdefekt von 501 cm^{-1} eine Rolle spielt.

Aufgrund der relativ kleinen Energielücke von 72 cm^{-1} kann angenommen werden, daß das Rotationsniveau $J'=4$ nur ausgehend vom Rotationsniveau $J''=3$ bevölkert wird. Der Temperatureffekt von 0.35 liegt zudem nahe dem Wert, der allein aus der Abnahme der statistischen Bevölkerung des dritten Rotationsniveaus berechnet wird (0.30).

Eine Diskussion der höheren Rotationsniveaus soll nicht mehr vorgenommen werden, da dipolerlaubte Übergänge zu ihnen nur mit sehr hohen Energielücken verbunden sind. Die niedrigen Intensitäten der Emissionen deuten zudem auf eine Beteiligung von nichtdipolerlaubten Stoßprozessen hin.

Von Bedeutung ist der Temperatureffekt für die Emissionen vom Schwingungsniveau $v'=10$. Er liegt mit einem Wert von 0.55 im Bereich der Daten, die für die übrigen Niveaus im Mittel gemessen worden ist (0.59). Diese Tatsache spricht für den von Beutler (1934) und Takezawa et. al. (1967) vermuteten Zweistufenprozess, der letztlich die gemittelten Temperatureffekte aller Niveaus wiedergibt. Die geringe Energielücke von 0.8 cm^{-1} der zweiten Anregungsstufe, die dipolerlaubt ist, läßt für einen Stoßprozeß nahezu keinen Temperatureffekt erwarten.

D.5.2.3 Temperaturabhängigkeit des D_2/Argon - Systems

Für Deuterium kann ein so relativ klares Anregungsmodell wie für Wasserstoff nicht eindeutig festgelegt werden. Aufgrund des Isotopieeffektes sind die Abstände der Rotationsniveaus wesentlich niedriger, sodaß zur Bevölkering eines Niveaus Prozesse mindestens immer von zwei Rotationsniveaus des unteren Zustandes ausgehen können (Abb. D-30). Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wurde bei der Bestimmung der gerechneten Temperatureffekte (Tab. D-7) die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten jedes Prozesses, multipliziert mit der statistischen Besetzung (nach Boltzmann) des beteiligten Ausgangsrotationsniveaus gebildet und zur Quotientenbildung herangezogen. In Tabelle D-7 sind die Daten aller gemessenen Emissionen für Deuterium gelistet. Ein Vergleich mit Berechnungen für Emissionen vom Schwingungsniveau $v'=7$ und $v'=9$ wird hier nicht vorgenommen, weil diese in der beobachteten starken Intensität nur durch Stöße oder optische Absorption vom Schwingungsniveau $v''=1$ des elektronischen Grundzustandes gebildet werden können. Dieses Niveau ist jedoch im thermischen Gleichgewicht nur zu weniger als 1 % (Tab. D-3) bevölkert, sodaß auch hier ein Zweistufenprozeß gefordert werden muß. Da die Besetzung der Rotationsniveaus im $v'=1$ -Niveau des Grundzustandes als Zwischenschritt unbekannt ist, aber stark von der Temperatur abhängt, läßt sich keine sinnvolle rechnerische Aussage von Seiten des Modells machen. Die relative Lage der Ausgangs- und Endrotationsniveaus für die Anregung des vierten Schwingungsniveaus ist in Abb. D-30 mit Angabe der Resonanzdefekte grafisch dargestellt.

Tab. D-7: Gemessene und berechnete Intensitätsverhältnisse für Emissionen vom Niveau D_2 ($B^1\Sigma_u^+$). Erläuterungen im Text.

v'	v''	gemessen			berechnet			$J''(\text{Ausgang})$
		I_{293}	I_{203}	I_{203}/I_{293}	I_{293}	I_{203}	I_{203}/I_{293}	
4	0	-	-	-	-	-	-	-
	1	4.3	1.8	0.41	30.9	13.0	0.42	0 + 2
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	15.0	5.4	0.36	15.0	5.3	0.35	2 + 4
	4	3.6	1.0	0.28	7.9	2.9	0.37	3
	5	3.6	1.0	0.28	10.5	3.0	0.29	4
7	0	4.2	2.0	0.47				
	1	5.5	2.0	0.36				
	2	3.2	1.0	0.31				
	3	13.9	3.5	0.25				
9	2			0.19				
Mittel über alle				0.38				

Da Emissionen von den Rotationsniveaus 0 und 2 des vierten Schwingungsniveaus wegen der Überlagerung mit anderen Linien nicht getrennt beobachtet werden konnten, stehen entsprechende Daten für die Interpretation leider nicht zur Verfügung.

Das **erste Rotationsniveau** kann durch zwei dipolerlaubte Übergänge erreicht werden (Abb. D-30): zum einen vom Rotationsniveau $J''=0$ mit einem Resonanzdefekt von -557 cm^{-1} und von $J''=2$ aus mit einem Resonanzdefekt von -378 cm^{-1} . Eine optische Anregung ist für beide Prozesse nicht denkbar. Die statistische Besetzung beider Niveaus ($J''=0$: 19%; $J''=2$: 39%) und die geringere Energielücke sprechen für eine größere Bedeutung der Anregung ausgehend von $J''=2$. Da beide Wege in das rechnerische Modell eingegangen sind, bestätigt die gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem rechnerisch ermittelten Temperatureffekt dieses Anregungsmodell. Mit Hilfe der rechnerischen Anregungswahrscheinlichkeiten läßt sich die relative Beteiligung beider Prozesse ermitteln. So findet man (bei Raumtemperatur) für die Anregung vom Rotationsniveau $J''=0$ aus einen Anteil von 37%, von $J''=2$ aus dagegen einen Anteil von 63%.

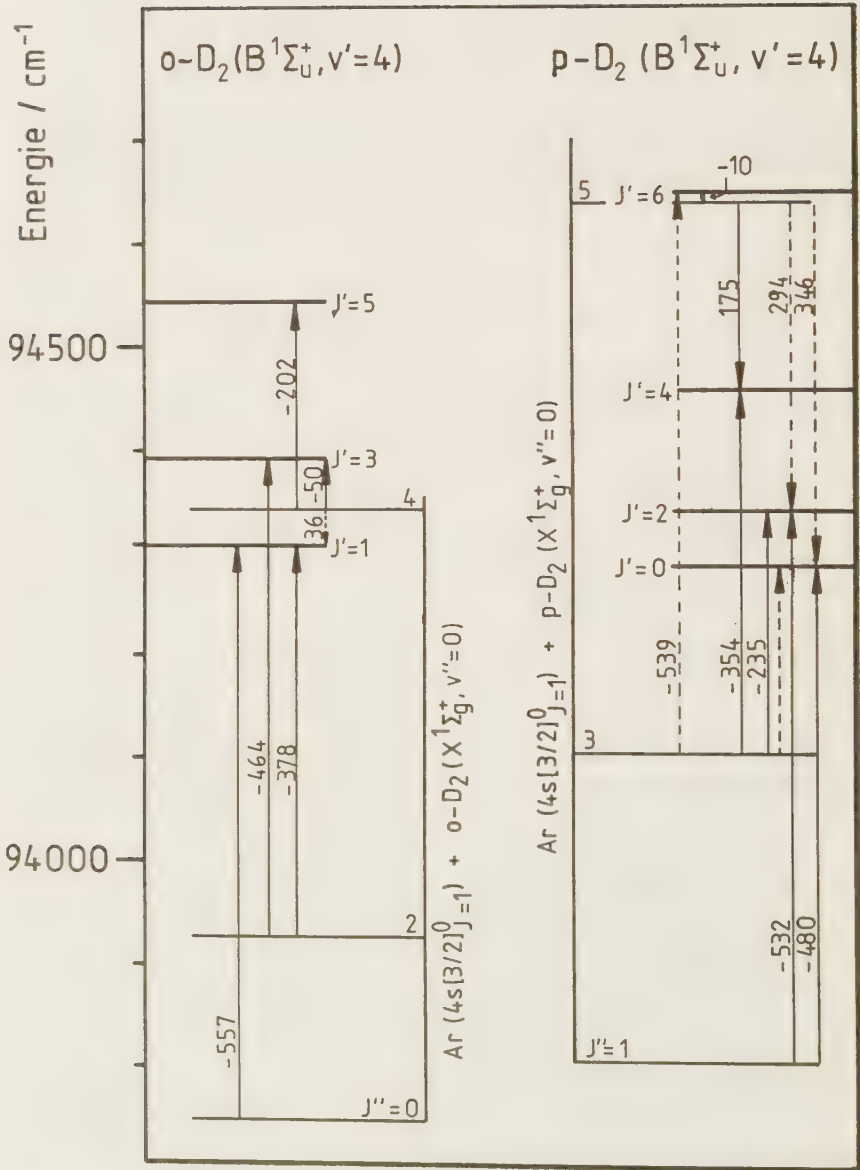


Abb. D-30: Resonanzdefekte zwischen dem D₂ B-Zustand und dem Ar(4s(3/2)_{J=1}⁰ - Zustand. Optisch verbotene Übergänge sind gestrichelt eingezeichnet.

Ähnlich ist eine Anregung des **dritten Rotationsniveaus** denkbar. Zum einen kann es dipolerlaubt erreicht werden ausgehend von $J''=2$ mit einer Resonanzlücke von -464 cm^{-1} und von $J''=4$ mit einem relativ kleinen Resonanzdefekt von -50 cm^{-1} . Dieser letzte Prozeß könnte unter Umständen durch Absorption auf den Flanken der Linie auch auf optischen Wege geschehen. Statistisch gesehen hat der Anregungsprozeß von $J''=2$ eine viermal größere Bedeutung als der vom Rotationsniveau $J''=4$, doch wird dieser Vorteil durch die kleine Resonanzlücke wieder ausgeglichen, sodaß beide Prozesse (als reine Stoßprozesse ohne eine Beteiligung optischer Absorption) etwa gleichberechtigt sind ($J''=2$: 53%; $J''=4$: 47%). Die ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Temperatureffekt legt den Schluß nahe, daß die Anregung in das Rotationsniveau $J''=3$ vollständig stoßkontrolliert ist und eine optische Anregung ausgeschlossen ist.

Das **vierte Rotationsniveau** kann durch zwei dipolerlaubte Übergänge erreicht werden: von $J''=3$ aus (-354 cm^{-1}) und von $J''=5$ aus. Auf den ersten Blick erscheint es überraschend, daß der gemessene Temperatureffekt mit einem Wert von 0.28 niedriger liegt als der berechnete (0.37). Die Rechnung wurde, weil der zweite Anregungsweg einen Energieüberschuß mit sich bringt, nur für den ersten Weg durchgeführt. Aufgrund der niedrigeren Energielücke kann man erwarten, daß die Anregung aus dem Rotationsniveau $J''=5$ heraus der bevorzugte Weg sein wird. Wieweit ein Stoß mit Überschußenergie temperaturabhängig sein wird, läßt sich hier nicht abschätzen. Allerdings ist allein wegen der schwächeren statistischen Besetzung dieses Rotationsniveaus eine Verringerung auf 0.20 zu erwarten. Der gemessene Wert liegt mit 0.26 darüber, sodaß eine Mischung beider Prozesse wahrscheinlich ist.

Das **fünfte Rotationsniveau** läßt sich ebenfalls durch zwei dipolerlaubte Prozesse bevölkern: ausgehend von $J''=4$ (-202 cm^{-1}) und von $J''=6$ aus (439 cm^{-1}). Da die berechnete (nur für den ersten Prozeß) und die gemessene Temperaturabhängigkeit praktisch nicht voneinander abweichen, scheint die Anregung ausgehend von $J''=4$ nahezu der alleinverantwortliche Prozeß für die Bevölkerung im Rotationsniveau $J''=4$ zu sein. Die 18-mal stärkere Besetzung des Rotationsniveaus $J''=6$ im thermischen Gleichgewicht, die diesen Prozeß zudem bevorzugt, unterstützt ebenfalls die Annahme.

E Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mikrowellenentladungen der Edelgase Helium, Neon und Argon sowohl in reiner Form als auch in Gemischen mit Wasserstoff und Deuterium spektroskopisch untersucht. In der Heliumentladung konnten angeregte Heliumatome in den S-, P- und D-Zuständen (Singulett und Triplett) nachgewiesen werden. Die stärkste Besetzung wurde für Niveaus mit einer Energie von 194000 cm^{-1} , das sind 4000 cm^{-1} unterhalb der Ionisierungsgrenze, gefunden. Die Triplett-Zustände sind etwa 30 % stärker als die Singulett-Zustände bevölkert. Weiterhin konnte molekulares Helium in den Zuständen $d^3\Sigma_u^+$, $e^3\Pi_g$, $f^3\Sigma_u^+$, $f^3\Pi_u$ und $f^3\Delta_u$ nachgewiesen werden. Die Rotationsverteilungen in den Schwingungsniveaus 0 lassen sich in zwei Bereiche teilen. Der untere Bereich ($J=1-13$) zeigt eine Rotationstemperatur von 720 K, der obere ($J>13$) eine von 3000 K. Erstmals wurden die Kopplungskonstanten der f-Zustände für die Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls und der Molekülachse bestimmt ($C=210\text{ cm}^{-1}$).

Aus Messungen an Wasserstoffgemischen wurde die Besetzung der Niveaus von H_2 und D_2 im $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand untersucht. Ein Vergleich der Gesamtintensität des beobachteten Übergangs $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ zeigt, daß die Effizienz der Anregung mit steigendem Molekulargewicht des Stoßpartners zunimmt. Die intensivsten Spektren wurden in reinen Wasserstoffentladungen beobachtet. Man findet in allen Messungen für das sechste Schwingungsniveau eine um den Faktor 3 gegenüber den übrigen Niveaus erhöhte Bevölkerung, die sich durch eine Kopplung mit dem $E,F^1\Sigma_g^+$ -Zustand erklären läßt. Eine Störung der Rotationsverteilung der Schwingungsniveaus unterhalb des sechsten Niveaus deutet ebenfalls auf einen Zusammenhang hin.

Im Falle der Anregung des Wasserstoffs durch Argon werden bestimmte Schwingungsniveaus, die direkt durch die Argonatome erreicht werden können, bevorzugt bevölkert. Je nach der Größe des Energiedefektes zwischen der Energie des Ausgangszustandes und der Energie des anregenden Argonatoms ist die Bevölkerung der einzelnen Rotationsniveaus sehr unterschiedlich. Durch temperaturabhängige Messungen konnten für viele Niveaus die Anregungswege geklärt werden. Anhand eines statistischen Modells wurden die Messungen mit berechneten Werten verglichen.

Zur Aufnahme und Verarbeitung der hochaufgelösten Spektren wurden umfangreiche Rechenprogramme für die Anwendung auf einem weit verbreiteten Mikrocomputer entwickelt. In Verbindung mit einem speziell für diese

Messungen gebauten Photonen-zähler-Interface sind Aufnahme-raten von bis zu 250 32-Bit-Zahlen pro Sekunde bei gleichzeitiger Abspeicherung auf einer Diskette erzielbar. Je nach Kapazität des Datenträgers sind Spektren mit beliebiger Anzahl an Rohdaten speicherbar. Die Auswertung der Spektren erfolgt interaktiv am graphischen Bildschirm. Die Wellenlängenskala läßt sich nachträglich durch Anpassung an bekannte Spektrallinien eichen. Das Spektrum kann mit einem graphischen Cursor abgefahren und vermessen werden. Spreiz- und Stauchkommandos zur Veränderung des Bildausschnittes erlauben auch die Bearbeitung von Details in enger Nachbarschaft intensiver Emissionen. Über einen angeschlossenen Plotter oder Drucker kann man Kopien des Spektrums auf Papier erzeugen.

Zur schnellen Zuordnung wurde eine Spektral-datenbank mit einem Umfang von etwa 4000 Linien aufgebaut. Damit lassen sich in kurzer Zeit Spektren der Linienpositionen in beliebigen Skalierungen erzeugen.

F Literaturverzeichnis

J.F.M.Aarts und F.J.de Heer
J.Opt.Soc.Am. **58**, 1666 (1968)

J.F.M.Aarts, J.F.de Heer, B.F.J.Luyken, F.W.Saris, L.Vriens und D.A.Vroom
Physica **41**, 209 (1969)

D.L.Akins, E.H.Fink und C.B.Moore
J.Chem.Phys. **52**, 1604 (1970)

A.C.Allison und A.Dalgarno,
Atomic Data **1**, 289 (1970)

F.W.Arndt und J.R.Huber,
Rev.Sci.Instrum. **51**, 786 (1980)

E.C.Beaty und P.Patterson
Phys.Rev. **137**, A346 (1965)

K.H.Becker, E.H.Fink und A.C.Allison
J.Opt.Soc.Am. **61**, 495 (1971)

J. Berlande, M.Cheret, R.Delocche, A.Ganfalone und C.Manus
Phys.Rev. **A1**, 887 (1970)

H. Beutler
Z.Physikal.Chemie **B27**, 287 (1934)

P.R.Bevington
"Data Reduction and Error-Analysis for the Physical Sciences"
McGraw-Hill, New York 1969

J.Boulmer, J.Stevelfelt und J.F.Delpech
Phys.Rev.Lett. **33**, 1248 (1974)

R.J.Boye
J.Mol.Spectrosc. **26**, 36 (1968)

H.Bredohl und G.Herzberg
Can.J.Phys. **51**, 867 (1973)

C.M.Brown und M.L.Ginter
J.Mol.Spectrosc. **40**, 302 (1971)

C.M.Brown und M.L.Ginter
J.Mol.Spectrosc. **46**, 256 (1973)

C.B.Collins und W.W.Robertson
J.Chem.Phys. **40**, 701 (1964)

A.B.Callear und R.E.M.Hedges
Trans. Faraday Soc. **66**, 2921 (1970)

W.E.Curtis
Proc. Roy. Soc. London **89**, 146 (1913)

W.E.Curtis
Proc. Roy. Soc. **A101**, 38 (1922)

W.E.Curtis und R.G.Long
Proc. Roy. Soc. **A108**, 513 (1925)

I.Dabrowski und G.Herzberg
Can.J.Phys. **52**, 1110 (1974)

G.H.Dieke, T.Takamine und T.Suga
Z. Phys. **49**, 637 (1928)

G.H.Dieke
J.Mol.Spectrosc. **2**, 494 (1958)

S.A.Edelstein und T.F.Gallagher,
Adv. At. Mol. Phys. **14**, 365 (1978)

L.E.Erickson und R.E.Monnan,
Rev.Sci.Instrum. **54**, 701 (1983)

F.C.Fehsenfeld, K.M.Evenson und H.P.Broida
Rev. Sci. Instrum. **36**, 294 (1965)

E.H.Fink, D.L.Akins und C.B.Moore
J.Chem.Phys. **56**, 900 (1972a)

E.H.Fink, D.Wallach und C.B.Moore
J.Chem.Phys. **56**, 3608 (1972b)

R.Freund, J.A.Schiavone und H.M.Crosswhite
J.Phys.Chem.Ref.Data **14**, 235 (1985)

Y.Fujioka
Z. Phys. **63**, 175 (1930)

J.C.Gauthier, J.P.Geindre, J.P.Moy und J.F.Delpech
Phys. Rev. **A13**, 1781 (1976)

N.Ginsburg und G.H.Dieke
Phys.Rev. **59**, 632 (1941)

M.L.Ginter
J. Mol. Spectrosc. **17**, 224 (1965)

M.L.Ginter
J. Mol. Spectrosc. **18**, 321 (1965)

M.L.Ginter
J. Chem. Phys. **42**, 561 (1965)

M.L.Ginter
J. Chem. Phys. **45**, 248 (1966)

M.L.Ginter und D.S.Ginter
J. Chem. Phys. **48**, 2284 (1968)

M.L.Ginter und R.Battino,
J. Chem. Phys. **52**, 4469 (1970)

D.S.Ginter. und M.L.Ginter

J. Mol. Spectrosc. **82**, 152 (1980)

M.Glass-Maujeau, P.Quadrelli, K.Dressler und L.Wolniewics

Phys.Rev. **A28**, 2868 (1983)

E. Goldstein

Verh. Dtsch. Phys. Ges. **11**, 402 (1913)

W.D.Gwinn, A.C.Luntz, C.H.Sederholm und R.Millikan,

J.Comput.Phys. **2**, 439 (1986)

G.Herzberg und L.L.Howe

Can. J. Phys. **37**, 636 (1959)

G.Herzberg

"Molecular Spectra and Molecular Structure

I. Spectra of Diatomic Molecules

"

van Nostrand Reinhold, 1950

G.Herzberg

Phys.Rev.Letters **23**, 1081 (1969)

J.E.Hesser

J.Chem.Phys. **49**, 2518 (1968)

J.J.Hopfield

Astrophys. J. **72**, 133 (1930)

J.J.Hopfield

Phys. Rev. **36**, 784 (1930)

J.J.Hopfield

Phys. Rev. **35**, 1133 (1930)

K.P.Huber und G.Herzberg

"Molecular Spectra and Molecular Structure

IV. Constants of Diatomic Molecules

"

van Nostrand Reinhold, 1979

G.Jordan-Engeln und F.Reuter

"Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit FORTRAN-Unterprogrammen"

B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1981

J.W.Keto, M.Stockton und A.W.Fitzsimmons

Phys. Rev. Lett. **28**, 792 (1972)

D.J.Kligler und C.K.Rhodes

Phys.Rev.Lett. **40**, 309 (1978)

W.Kolos und L.Wolniewics

J.Chem.Phys. **50**, 3228 (1969)

W.Kolos und L.Wolniewics

Can.J.Phys. **53**, 2189 (1975)

I.Kovacs und A.Budo

Hung. Acta Phys. **1**, 1 (1949)

I.Kovacs

"Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules"

Adam Hilger, London 1969

P.H.Krupenie

"The Band Spectrum of Carbon Monoxide"

Nat. Stand. Ref. Data Ser., NBS **5** (1966)

W.Lichten, M.V.McCusker und T.L.Viersma

J. Chem. Phys. **61**, 2200 (1974)

K.L.Ludlum, J.M.Caffrey und L.P.Larson

J. Opt. Soc. Am. **58**, 269 (1968)

W.C.Martin

J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 257 (1973)

J.W.McConkey

J. Opt. Soc. Am. **59**, 110 (1969)

P.A.Miller, J.T.Verdeyen und B.E.Cherrington
Phys. Rev. **A4**, 792 (1971)

A.C.G.Mitchell und M.W.Zemansky
Cambridge Univ. Press, London, 1961

C.E.Moore "Atomic Energy Levels"
Nat. Stand. Ref. Data Ser., NBS Circular No. 467 (1949-1958)

R.S.Mulliken,
Rev. Mod. Phys. **2**, 60 (1930)

M.J.Mumma und E.C.Zipf,
J.Opt.Soc.Am. **61**, 83 (1971)

M.J.Mumma,
J.Opt.Soc.Am. **62**, 1459 (1972)

F.B.Orth und M.L.Ginter
J. Mol. Spectrosc. **61**, 282 (1976)

F.B.Orth und M.L.Ginter
J. Mol. Spectrosc. **64**, 223 (1977)

F.B.Orth, C.M.Brown und M.L.Ginter
J. Mol. Spectrosc. **69**, 53 (1978)

H.J.Oskam und V.R.Mittelstaedt
Phys. Rev. **132**, 1445 (1963)

M.G.Payne, E.E.Klots und G.S.Hurst
J.Chem.Phys. **63**, 1422 (1975)

A.V.Phelps und J.P.Molnar
Phys. Rev. **89**, 1202 (1953)

A.V.Phelps
Phys. Rev. **93**, 1307 (1955)

L.G.Piper, L.Gundel, J.E.Velasco und D.W.Setser
J. Chem. Phys. **62**, 3883 (1975)

O.W.Richardson
"Molecular Hydrogen and its Spectrum"
Yale University Press, 1934

J.Römel't, S.D.Peyerimhoff und R.J.Buenker
Chem.Phys. **34**, 403 (1978)

J.Römel't, S.D.Peyerimhoff und R.J.Buenker
Chem.Phys. **41**, 133 (1979)

E.Schäfer und M.Winnewisser,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **87**, 327 (1983)

T.E.Sharp
Atomic Data **2**, 119 (1971)

W.H.Smith und R.Chevalier
Astrophys.J. **177**, 835 (1972)

R.J.Spindler
J.Quant.Spectr.Rad.Transf. **9**, 597 (1969)

F.Stuhl, D.Kley und H.Niki
Publication Reprint, Ford Motor Company
Scientific Research Staff

G.Taieb und H.P.Broida
Chem. Phys. **21**, 313 (1977)

S.Takezawa, F.R.Innes und Y.Tanaka
J.Chem.Phys. **45**, 2000 (1966)

S.Takezawa, F.R.Innes und Y.Tanaka
J.Chem.Phys. **46**, 4555 (1967)

M.Tsuji, H.Obase, M.Matsuo, M.Endoh und Y.Nishimura
Chem. Phys. **50**, 195 (1980)

J.van der Linde und F.W.Dalby
Can.J.Phys. **50**, 287 (1972)

J.Watson und R.J.Anderson
J.Chem.Phys. **66**, 4025 (1977)

P.G.Wilkinson
Can.J.Phys. **46**, 1225 (1968)

F.W.Willmott und I.Mackenzie
Anal.Chim.Acta **103**, 401 (1978)

B.Wittig, F.Rohrer und C.Zetzsch
Rev. Sci. Instrum. **55**, 375 (1984)

W.L.Wiese, M.W.Smith und B.M.Glennon,
Nat. Stand. Ref. Data Ser., NBS **4**, Vol. 1 (1966)

A.N.Zaidel, V.K.Prokof'ev, S.M.Raiskii, V.A.Slavnyi und E.YA.Schreider
"Tables of Spectral Lines"
Plenum Press 1970

Anhang

A.1 Liste der Helium-Atomemissionen

Die folgende Tabelle enthält die in der Helium-Mikrowellenentladung beobachteten Atomemissionen des Helium-Atoms. Die Entladung wurde unter den üblichen Bedingungen (270 Pa He, Mikrowellenleistung 90 Watt) betrieben. Die Wellenlängen der Übergänge wurden der Arbeit von Wiese et al. (1966) entnommen; für Übergänge von Niveaus mit einer Quantenzahl größer als 10 wurden die Wellenlängen anhand der Termwerte (Martin, 1973) berechnet. Bei den angegebenen Intensitäten handelt es sich um relative Werte. Diese wurden durch Korrektur mit der spektralen Empfindlichkeit der optischen Anordnung und anschließender Normierung auf den kleinsten Wert (für He 13^3P , Intensität = 1) erhalten. Die Bevölkering der Niveaus wurde durch Division der Intensität durch die Übergangswahrscheinlichkeit (Wiese et al., 1966) erhalten. Markierte Linien (*~*) sind teilweise durch Emissionen von N_2^+ überlagert.

Zuordnung des Übergangs	Wellenlänge/nm	Intensität relativ	Bevölkering relativ

4 $1S \leftrightarrow 2\ 1P$	504.774	185	9.4
5	443.755	270	25
6	416.897	102	16
7	402.397	69	17
8	393.591	20	7.3
9	387.928	*	
10	383.918	3.4	2.1
3 $1P \leftrightarrow 2\ 1S$	501.568	895	22
4	396.473	1198	44
5	361.364	1156	74
6	344.759	309	30
7	335.455	87	15
8	329.677	46	11
9	325.828	11.2	3.7
10	323.127	3.6	1.6
11	321.249	1.7	1.0

Fortsetzung: Liste der Helium Atomemissionen

Zuordnung des Übergangs	Wellenlänge/nm	Intensität relativ	Bevölkerung relativ
3 $1D \rightarrow 2\ 1P$	667.815	846	5.9
4	492.193	1198	19
5	438.793	1243	40
6	414.376	702	39
7	400.927	249	24
8	392.653	89	12
9	387.179	33	6.7
10	383.355	13.9	3.6
11	380.684	*	
4 $3S \rightarrow 2\ 3P$	471.320	1802	53
5	412.080	1067	68
6	386.750	625	68
7	373.392	146	23
8	365.200	40	9.0
9	360.033	13.4	4.4
10	356.295	6.1	2.6
3 $3P \rightarrow 2\ 3S$	388.865	879	24
4	318.774	766	32
5	294.510	1386	92
6	282.907	561	62
7	276.380	225	37
8	272.320	74	17
9	269.610	26	8.4
10	267.710	9.8	4.3
11	266.762	4.3	2.6
12	265.364	1.8	1.4
13	264.559	1	1

Fortsetzung: Liste der Helium Atomemissionen

Zuordnung des Übergangs	Wellenlänge/nm	Intensität relativ	Bevölkerung relativ
3 $^3D \rightarrow 2 \ ^3P$	587.570	832	4.6
4	447.150	1109	13
5	402.620	1027	23
6	381.960	1308	56
7	370.500	893	49
8	363.420	347	32
9	358.730	123	14
10	355.440	55	10
11	353.149	32	7.1
12	351.351	7.8	2.2

A.2 ausgewertete Molekülemissionen (Wasserstoff)

Bande	J'	Linie	Wellenlänge	Bande	J'	Linie	Wellenlänge
0 - 5	0	P1	139.622	3 - 10	4	R3	159.014
	4	R3	139.742		0	P1	159.131
	1	P2	139.896		5	R4	159.170
	5	R4	140.061		1	P2	159.340
	2	P3	140.265		6	R5	159.376
	6	R5	140.475		2	P3	159.606
	3	P4	140.729		3	P4	159.925
	4	P5	141.284		6	P7	161.132
	5	P6	141.925		7	P8	161.591
1 - 7	6	P7	142.655	4 - 12	2	R1	163.890
	3	R2	148.765		0	P1	164.152
		P1	148.907		2	P3	164.439
	4	R3	148.957		3	P4	164.602
	1	P2	149.171		4	P5	164.769
	2	P3	149.522		5	P6	164.927
	6	R5	149.600		6	P7	165.065
	3	P4	149.958	5 - 12	0	P1	161.033
	7	R6	150.045		1	P2	161.165
	4	P5	150.476		2	P3	161.318
	8	R7	150.566		3	P4	161.485
	5	P6	151.069		4	P5	161.658
	9	R8	151.157		5	P6	161.825
	7	P8	152.465		8	P9	162.154
2 - 10	6	R5	162.531	6 - 12	1	P2	158.242
	1	P2	162.566		2	P3	158.395
	7	R6	162.768		4	P5	158.742
	2	P3	162.835		6	P7	159.078
	8	R7	163.041		8	P9	159.289
	3	P4	163.155				
	4	P5	163.521				
	5	P6	163.925				
	6	P7	164.358				

Fortsetzung: ausgewertete Molekülemissionen (Wasserstoff)

Bande	J'	Linie	Wellenlänge	

7 - 7	1	R0	134.324	
	2	R1	134.361	
	2	P3	135.062	
	3	P4	135.459	
9 - 11	0	P1	147.265	
	1	P2	147.424	
	2	P3	147.630	
	3	P4	147.878	
10 - 7	2	R1	128.903	(nur im Gemisch mit Argon)
	2	P3	129.548	(nur im Gemisch mit Argon)

A.3 ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Helium und Neon sowie durch direkte Anregung

Bande	J'	Linie	Wellenlänge	Bande	J'	Linie	Wellenlänge
0 - 6	3	R2	134.411	3 - 9	3	R2	141.615
	0	P1	134.452		0	P1	141.662
	4	R3	134.525		1	P2	141.793
	1	P2	134.588		5	R4	141.874
	5	R4	134.691		2	P3	141.970
	2	P3	134.774		3	P4	142.193
	6	R5	134.897		4	P5	142.461
	3	P4	135.009		5	P6	142.773
	4	P5	135.292	4 - 11	0	P1	147.735
	5	P6	135.623		1	P2	147.859
1 - 9	6	P7	136.000		5	R4	147.899
	3	R2	145.362		2	P3	148.026
	0	P1	145.427		6	R5	148.075
	4	R3	145.464		3	P4	148.235
	1	P2	145.562		4	P5	148.485
	5	R4	145.613		5	P6	148.774
	2	P3	145.744	5 - 16	7	R6	161.044
	3	P4	145.971		1	P2	163.090
	4	P5	146.244		2	P3	163.195
	5	P6	146.561		3	P4	163.318
	6	P7	146.920		6	P7	163.775
2 - 10	0	P1	147.641		7	P8	163.948
	1	P2	147.772	6 - 17	1	R0	163.273
	2	P3	147.949		0	P1	163.373
	3	P4	148.169		2	P3	163.526
	4	P5	148.432		4	P5	163.720
	5	P6	148.738		5	P6	163.827
	6	P7	149.084		6	P7	163.936

A.4 ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Argon bei Einleitung durch die Entladung

Bande	J'	Linie	Wellenlänge	Bande	J'	Linie	Wellenlänge
0 - 6	3	R2	134.411	4 - 11	0	P1	147.735
	0	P1	134.452		1	P2	147.859
	4	R3	134.525		5	R4	147.899
	1	P2	134.588		2	P3	148.026
	5	R4	134.691		6	R5	148.075
	2	P3	134.774		3	P4	148.235
	6	R5	134.897		4	P5	148.485
	3	P4	135.009		5	P6	148.774
	4	P5	135.292	5 - 16	7	R6	161.044
	5	P6	135.623		1	P2	163.090
1 - 9	6	P7	136.000		2	P3	163.195
	3	R2	145.362		3	P4	163.318
	4	R3	145.464		6	P7	163.775
	1	P2	145.562		7	P8	163.948
	2	P3	145.744	6 - 17	1	R0	163.273
	3	P4	145.971		0	P1	163.373
	5	P6	146.561		2	P3	163.526
	6	P7	146.920		4	P5	163.720
2 - 10	0	P1	147.641		5	P6	163.827
	1	P2	147.772		6	P7	163.936
	2	P3	147.949	7 - 17	3	R2	161.034
	3	P4	148.169		1	R0	161.073
	4	P5	148.432		0	P1	161.171
	5	P6	148.738		1	P2	161.240
3 - 9	3	R2	141.615		2	P3	161.323
	0	P1	141.662		3	P4	161.416
	1	P2	141.793	9 - 13	3	R2	145.767
	5	R4	141.874		3	P4	146.248
	2	P3	141.970				
	3	P4	142.193				
	4	P5	142.461				
	5	P6	142.773				

A.5 ausgewertete Molekülemissionen (Deuterium) für die Anregung durch Argon bei getrennter Einleitung in die Zelle

Bande	J'	Linie	Wellenlänge

0 - 6	1	P2	134.588
1 - 9	3	R2	145.362
2 - 10	3	P4	148.169
3 - 9	3	P4	142.193
4 - 15	5	R4	162.214
	1	P2	162.345
	3	P4	162.619
	4	P5	162.790
	5	P6	162.983
5 - 16	3	P4	163.318
6 - 17	0	P1	163.373
7 - 17	3	R2	161.034
	1	R0	161.073
	0	P1	161.171
	1	P2	161.240
	2	P3	161.323
	3	P4	161.416
9 - 13	3	R2	145.767
	3	P4	146.248

Lebenslauf

Familienstand

03.02.1956 geboren in Lemgo als Sohn der Eheleute Bodo und Lisa Wittig

25.04.1986 Heirat mit Sabine Tewes-Wittig, geb. Tewes

Ausbildung und Beruf

1962 - 1966 Besuch der Volksschule in Lemgo-Lüerdissen

1966 - 1974 Besuch des Engelbert-Kämpfer-Gymnasiums in Lemgo

11.06.1974 Reifeprüfung

WS 1974/75 Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum

01.02.1980 Abschluß der Diplom-Hauptprüfung

01.04.1980 - 30.09.1981 wissenschaftlicher Angestellter bei Prof. Lehmann in Münster

01.10.1981 Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum bei Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Zetzsch

seit 01.10.1984 Angestellter bei der VCH Verlagsgesellschaft, Abteilung Wissenschaftliche Software, in Münster

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606